

Analyse der Platingruppenelemente in Klärschlamm- und anderen Feststoffproben

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

– Dr. rer. nat. –

vorgelegt von

Nursel Gürleyen

geboren in Türkeli (Türkei)

Institut für Instrumentelle Analytische Chemie

der

Universität Duisburg-Essen

2011

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von August 2000 bis Juni 2004 im Arbeitskreis von Prof. Dr. Golloch am Institut für Intrumentelle Analytische Chemie der Universität Duisburg-Essen durchgeführt.

Tag der Disputation: 17.06.2011

Gutachter:	PD Dr. Ursula Telgheder
	Prof. Dr. Heinz-Martin Kuß
Vorsitzender:	Prof. Dr.

Für
meine
Familie

FOR_SCHUNG VER_{SE}TZT BE_RGE

INHALTSVERZEICHNIS

I	TABELLENVERZEICHNIS	4
II	ABBILDUNGSVERZEICHNIS	6
III	ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS.....	9
1	EINLEITUNG.....	10
1.1	Eigenschaften und Verhalten der Platingruppenelemente (PGE)	11
1.1.1	Vorkommen der Platingruppenelemente	11
1.1.2	Physikalische und chemische Eigenschaften der Platingruppenelemente	12
1.1.3	Einsatzgebiete der Platingruppenelemente	12
1.1.4	Die Bedeutung der Platingruppenelemente in der Umwelt	15
2	AUFGABENSTELLUNG.....	26
3	STAND DER TECHNIK DER PGE-ANALYSE VON FESTSTOFFPROBEN ...	27
3.1	Aufschlussverfahren	29
3.1.1	Königswasseraufschluss	29
3.1.2	Mikrowellenaufschluss	31
3.2	Anreicherungsverfahren	33
3.2.1	Dokimasie	33
3.2.2	Anreicherung durch Mitfällung von Tellur	36
3.2.3	Anreicherung der PGE an Komplexbildnern	37
3.3	Analysenmethoden	38
3.3.1	Atomabsorptionsspektrometrie	39
3.3.2	Induktiv gekoppeltes Plasma-Massenspektrometrie (ICP-MS)	41
3.3.3	Mathematische Korrektur der Interferenzen	44
3.4	Bestimmung der Matrix-Zusammensetzung und Homogenitätsprüfung der Klärschlammprobe	46
4	EXPERIMENTELLER TEIL.....	47
4.1	Allgemeines Problem der Kontamination	47
4.2	Verwendete Chemikalien	47

4.3	Referenzmaterialien und Proben	48
4.4	Geräteparameter	50
4.4.1	Graphitrohr-Atomabsorptionsspektrometrie	50
4.4.2	Induktiv gekoppeltes Plasma-Massenspektrometrie (ICP-MS)	53
4.4.3	Induktiv gekoppeltes Plasma-Atomemissionspektrometrie (ICP-AES)	55
4.4.4	Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)	56
4.5	Probenvorbereitung der Klärschlammprobe	57
4.5.1	Mahlen, Sieben und Veraschen der Klärschlammprobe	57
4.6	Königswasseraufschluss der Klärschlammproben nach DIN ISO 11446	59
4.6.1	Versuchsdurchführung	59
4.7	Mikrowellenaufschluss der Klärschlammprobe	61
4.7.1	Versuchsdurchführung und Aufschluss mit Säuremischungen	61
4.8	Schmelzaufschluss und Anreicherung	63
4.8.1	Anreicherung mit Platisorb	65
5	ERGEBNISSE UND AUSWERTUNG DER KLÄRSCHLAMMANALYSEN.....	66
5.1	Königswasseraufschluss nach DIN-Norm	66
5.1.1	Messung der unveraschenen Klärschlammprobe mit ICP-MS und GF-AAS	66
5.1.2	Vergleich veraschter und unveraschter Klärschlammprobe am ICP-MS	70
5.2	Analyse der Klärschlammprobe nach Mikrowellenaufschluss	73
5.2.1	Aufschluss unveraschter Klärschlammprobe und Messung mit ICP-MS	73
5.2.2	MW-Aufschluss veraschter und unveraschter Probe und Messung mit ICP-MS	76
5.2.3	Optimierung der Säuremischung und Mikrowellenaufschlüsse veraschter und unveraschter Klärschlammproben (Säure- und Einwaage-Optimierung)	77
5.2.4	Interferenzen in der ICP-Massenspektrometrie	84
5.3	Analyse der Klärschlammprobe nach Schmelzaufschluss und Anreicherung mit Tellur	88
5.3.1	Chemikalienreinheit	88
5.3.2	Interferenzen von Pd, Pt, Rh und Ir untereinander bei der Signalbildung im GF-AAS	89
5.3.3	Messung von Pt, Pd, Rh am GF-AAS	92
5.3.4	Wiederfindungsraten nach Tellur-Fällung mit Standardlösungen am ICP-AES	94
5.3.5	Schmelzvorbereitung mit Ni- und Korundtiegel	96
5.3.6	Matrixuntersuchung der Probelösung vor und nach der Tellur-Anreicherung mit der ICP-AES	98
5.3.7	Analyse der Klärschlamm-Schmelzen mittels GF-AAS (LUA und UNI)	98
5.3.8	Analyse der Klärschlamm-Schmelzen mittels ICP-MS	100
5.3.9	GF-AAS und ICP-MS-Vergleich der Klärschlamm-Schmelzen	102

5.3.10	Anreicherung mit Platisorb	104
5.4	Homogenitätstest und Matrixbestimmung	106
5.4.1	Messungen zur Überprüfung der Homogenität am RFA	106
5.4.2	Messung am ICP-AES nach einem Mikrowellenaufschluss	107
5.4.3	Messung mittels ICP-AES nach einem Schmelzaufschluss	108
5.4.4	Vergleich der Ergebnisse	110
5.5	Analyse von zertifizierten Referenzmaterialien	110
5.5.1	Königswasseraufschluss und ICP-MS-Messung von SARM 64 und SARM 7	111
5.5.2	Mikrowellenaufschlüsse von SARM 64 mit Königswasser und ICP-MS-Messung	113
5.5.3	Mikrowellenaufschlüsse von SARM7 mit Säuremischungen und ICP-MS-Messung	114
5.5.4	ICP-MS- und GF-AAS-Messungen der Schmelzaufschlüsse von SARM	118
5.5.5	Wiederholungsaufschlüsse mit anschliessender GF-AAS-Messungen der Schmelzaufschlüsse von SARM 64	122
6	ANALYSE VON BODEN- UND KLÄRSCHLAMMPROBEN	124
6.1	Ergebnisse der NiS-fire-assay-Analyse	124
6.2	Mikrowellenaufschluss	124
6.3	Messung der Proben am ICP-MS	125
7	METHODENVALIDIERUNG-RINGTEST	128
7.1	Test-Proben	128
7.2	Ergebnisse der Schmelzaufschlüsse	128
8	ZUSAMMENFASSUNG	137
9	ANHANG.....	139
9.1	Lebenslauf	185
9.2	Erklärung	186
9.3	Danksagung	187
10	LITERATUR	189

I Tabellenverzeichnis

Tab. 1: Erzgehalte der wichtigsten Lagerstätten, [g/t] [].....	11
Tab. 2: Pt- und Pd-Vorkommen weltweit [2].....	11
Tab. 3: Nachfrage und Preise der PGE für die Automobilindustrie [7,8].....	13
Tab. 4: Einsatzgebiete der einzelnen Platinmetalle [14]	15
Tab. 5: PGE-Konzentrationen im Klärschlamm in Deutschland, USA und Australien, [mg/kg] []	19
Tab. 6: PGE-Konz. [pg/m ³] in Rom []	24
Tab. 7: Zusammenstellung von Analysenverfahren zur Bestimmung von PGE	28
Tab. 8: Oxidationspotentiale (Eo) und Siedepunkte von Aufschlussreagenzien [].....	30
Tab. 9: Mögliche Interferenzen der Isotope von Pt, Pd, Rh und Ir [,]	43
Tab. 10: Mindestauflösungen für ausgewählte Interferenzen.....	43
Tab. 11: Verwendete Chemikalien	48
Tab. 12: PGE-Konzentrationen der zertifizierten Referenzproben	48
Tab. 13: Matrixzusammensetzung der zertifizierten Referenzproben.....	49
Tab. 14: Konzentrationen der Standardlösungen [µg/l] zur GF-AAS-Analyse.....	51
Tab. 15: Temperaturprogramm GF-AAS	52
Tab. 16: Geräteparameter am GF-AAS.....	52
Tab. 17: Nachweisgrenzen (NWG) GF-AAS: Herstellerangaben (Perkin-Elmer) und ermittelte NWG an der UNI und LUA	52
Tab. 18: Konzentrationen der Standardlösungen [ng/l] zur ICP-MS-Analyse	54
Tab. 19: Nachweisgrenzen der PGE ICP-MS 6100 (Perkin-Elmer).....	54
Tab. 20: Geräteparameter der ICP-MS 6100 (Perkin-Elmer)	54
Tab. 21: Geräteparameter der ICP-AES (Perkin-Elmer)	55
Tab. 22: Geräteparameter der ICP-AES (Spektro)	55
Tab. 23: Geräteparameter der ED-RFA (Spectro)	56
Tab. 24: Mikrowellenprogramm zum Aufschluss von Sedimentproben.....	61
Tab. 25: Zusammensetzung der Säuren und die Probeneinwaage	62
Tab. 26: Durchschnittliche Konzentrationen der Mehrfachaufschlüsse in µg/kg.....	71
Tab. 27: Korrekturfaktoren zu den interferierenden Elementen (X).	85
Tab. 28: Korrigierte (k) und nicht korrigierte (n.k.) Konzentrationen von Pd und Rh, [µg/kg].	85
Tab. 29: Blindwertmessungen am GF-AAS.....	88
Tab. 30: Ergebnisse der Absorptionen von PGE mit und ohne Zugabe von Nickel-Standardlösung.	89
Tab. 31: Probengemische der Standardlösungen zur Interferenzuntersuchung.....	90
Tab. 32: Pd-, Pt- und Rh-Konzentrationen der Wiederholungsaufschlüsse	93
Tab. 33: Konzentration der Matrixelemente vor und nach der Te-Anreicherung.	98
Tab. 34: Ergebnisse der Pd-Anreicherung mit Platisorb	104
Tab. 35: Messung der Filtrat-Lösung nach der Anreicherung mit Platisorb	105
Tab. 36: Zusammenfassung der Ergebnisse der Homogenitätsüberprüfung nach unterschiedlichen Analysenmethoden	110

Tab. 37: Mittelwerte der ICP-MS-Messungen der Schmelz-, Königswasser- und Mikrowellenaufschlüsse (Sch-, KW- und MW) von SARM 7 und SARM 64.....	120
Tab. 38: Ergebnisse der Einzelementbestimmung der PGE am GF-AAS nach Schmelz-aufschluss, SARM 64	122
Tab. 39: Konzentrationen der Boden- und Klärschlammproben nach einer NiS-Dokimasie.....	124
Tab. 40: Untersuchte Proben	128
Tab. 41: Pd, Pt und Rh-Ergebnisse (korrigierte und nicht korrigierte Werte) nach Schmelzaufschluss und Te-Anreicherung, c[µg/kg].....	129
Tab. 42: Pd, Pt und Rh-Mittelwerte nach Schmelzaufschluss und Te-Anreicherung [µg/kg]	130
Tab. 43: Pd, Pt-, Rh-Konzentrationen [µg/kg] und RSD [%] nach MW-Aufschluss und Tellur-Anreicherung	134
Tab. 44: Pd, Pt und Rh-Ergebnisse (korrigierte) nach Schmelzaufschluss (Schm) und Te-Anreicherung sowie Mikrowellenaufschluss (MW) und Te-Anreicherung c[µg/kg]	135

II Abbildungsverzeichnis

Abb. 1: Langfristige Preisentwicklung Platin, Palladium, Rhodium und Iridium [matthey] (\$/troz), (1 troz=31,1035 g; 100 \$/troz=3,215 \$/kg).....	14
Abb. 2: Prozentuale Einsatzgebiete der einzelnen Platinmetalle in den jeweiligen Bereichen [14]	15
Abb. 3: Abwasserbehandlung, Rückstände/Reststoffe aus der Abwassereinigung und deren Entsorgung in einer kommunalen Kläranlage [].	17
Abb. 4: Übersicht über verwendete Analysenverfahren.....	27
Abb. 5: Schematische Darstellung des Analysenverfahrens zur NiS-Dokimasie.....	34
Abb. 6: Schematische Darstellung der Tellur-Fällung	36
Abb. 7: Schematische Darstellung der Vorgehensweise für die quantitative Analyse.	38
Abb. 8: Schematische Darstellung des SIMAA 6000 zur simultanen Multielementanalyse in der AAS [].	51
Abb. 9: Schematischer Aufbau des ICP-MS Elan6100.....	53
Abb. 10: Fotos der Klärschlammprobe nach den Probenvorbereitungsstufen	58
Abb. 11: Königwasseraufschluss-Apparatur nach DIN-Norm.	60
Abb. 12: Mikrowellenaufschlussbehälter mit Druck- und Temperaturkontrolle.	62
Abb. 13: Foto der Schmelze der Klärschlammprobe nach Beendigung des Schmelzaufschlusses	63
Abb. 14: Ablaufschema des Aufschlusses mit Natriumperoxid und der Anreicherung mit Tellur.	65
Abb. 15: Pd-Konzentrationen nach Königwasseraufschluss der unveraschten Probe und der ICP-MS-Messung.....	67
Abb. 16: Pt-Konzentrationen nach Königwasseraufschluss der unveraschten Probe und der ICP-MS-Messung.....	67
Abb. 17: Rh-Konzentrationen nach Königwasseraufschluss der unveraschten Probe und der ICP-MS-Messung.....	68
Abb. 18: Königwasseraufschluss und ICP-MS-Messung veraschter und unveraschter Probe	70
Abb. 19: Pd-Konzentrationen nach Mikrowellenaufschluss und ICP-MS-Messung der unveraschten Proben.....	73
Abb. 20: Pt-Konzentrationen nach Mikrowellenaufschluss und ICP-MS-Messung der unveraschten Proben.....	74
Abb. 21: Rh-Konzentrationen nach Mikrowellenaufschluss und ICP-MS-Messung der unveraschten Proben.....	75
Abb. 22: Mikrowellenaufschluss (MW) veraschter und unveraschter Klärschlammprobe.....	76
Abb. 23: Pd 105-Konzentrationen der veraschten und unveraschten Probe bei 0,5 g und 1,0 g Einwaage.....	77
Abb. 24: Pd 106-Konzentrationen der veraschten und unveraschten Probe mit 0,5 g und 1,0 g Einwaage.....	78
Abb. 25: Pd 108-Konzentrationen der veraschten und unveraschten Probe mit 0,5 g und 1,0 g Einwaage.....	78
Abb. 26: Pt194-Konzentrationen der veraschten und unveraschten Probe mit 0,5 g und 1,0 g Einwaage.	79
Abb. 27: Pt195-Konzentrationen der veraschten und unveraschten Probe mit 0,5 g und 1,0 g Einwaage.	80
Abb. 28: Pt196-Konzentrationen der veraschten und unveraschten Probe mit 0,5 g und 1,0 g Einwaage.	80
Abb. 29: Rh103-Konzentrationen der veraschten und unveraschten Probe mit 0,5 g und 1,0 g Einwaage.....	81

Abb. 30: Pd-Mittelwerte aus drei Wiederholungsaufschlüssen der Säuremischungen nach der ICP-MS-Messung (s. Abb. 22-24)	82
Abb. 31: Pt-Mittelwerte aus drei Wiederholungsaufschlüssen der Säuremischungen nach der ICP-MS-Messung (s. Abb. 25-27)	82
Abb. 32: Rh-Mittelwerte aus drei Wiederholungsaufschlüssen der Säuremischungen nach der ICP-MS-Messung (s. Abb. 28)	83
Abb. 33: Mikrowellen-Aufschlüsse der unveraschten Klärschlammprobe mit AR und AR+H ₂ O ₂ , ohne Berücksichtigung des Korrekturfaktors.....	84
Abb. 34: Darstellung der korrigierten und nicht korrigierten Konzentrationen.	86
Abb. 35: Ergebnisse der Zweikomponentengemische Pd/Pt-, Pd/Rh- und Pd/Ir-Lösungen	90
Abb. 36: Ergebnisse der Zweikomponentengemische Pt/Pd-, Pt/Rh- und Pt/Ir-Lösungen.	90
Abb. 37: Ergebnisse der Zweikomponentengemische Rh/Pd-, Rh/Pt- und Rh/Ir-Lösungen.	91
Abb. 38: Ergebnisse der Zweikomponentengemische der Ir/Pd-, Ir/Pt- und Ir/Rh-Lösungen.	91
Abb. 39: Wiederholungsaufschlüsse mit Korundtiegel und GF-AAS-Messung	92
Abb. 40: Vergleich der Pd-Konzentrationen in der veraschten (va) und nicht veraschten (nva) Klärschlammprobe nach einem Schmelzaufschluss	94
Abb. 41: Konzentrationen und Wiederfindungsraten nach Tellur-Fällung der Standard-lösungen.	95
Abb. 42: Palladium-Konzentrationen nach Schmelzaufschluss der Klärschlammprobe im Nickel- und Korund-Tiegel.....	96
Abb. 43: Platin-Konzentrationen nach Schmelzaufschluss der Klärschlammprobe im Nickel- und Korund-Tiegel.....	97
Abb. 44: Rhodium-Konzentrationen nach Schmelzaufschluss der Klärschlammprobe im Nickel- und Korund-Tiegel.....	97
Abb. 45: GF-AAS-Messung an der Universität Duisburg-Essen.	99
Abb. 46: GF-AAS-Messung am Landesumweltamt (LUA), Düsseldorf.....	99
Abb. 47: Pd-Konzentrationen mittels ICP-MS-Messung	100
Abb. 48: Pt-Konzentrationen mittels ICP-MS-Messung	101
Abb. 49: Rh-Konzentrationen mittels ICP-MS-Messung	101
Abb. 50: Vergleich der Pd-Konzentrationen der GF-AAS- und ICP-MS-Messungen	102
Abb. 51: Vergleich der Pt-Konzentrationen der GF-AAS- und ICP-MS-Messungen	102
Abb. 52: Vergleich der Rh-Konzentrationen der GF-AAS- und ICP-MS-Messung	103
Abb. 53: Wiederfindungsraten der vorgegebenen Konzentration nach Anreicherung mit Platisorb in %	104
Abb. 54: Matrixzusammensetzung des Klärschlammes zur Homogenitätsüberprüfung (RFA)	106
Abb. 55: Matrixzusammensetzung des Klärschlammes zur Homogenitätsüberprüfung nach Königswasseraufschluss (ICP-AES).....	108
Abb. 56: Matrixkomponenten im Bereich g/kg nach Schmelzaufschluss (ICP-AES)	109
Abb. 57: Matrixkomponenten im Bereich mg/kg nach Schmelzaufschluss (ICP-AES).....	109
Abb. 58: Königswasser-Aufschluss des Referenzmaterials SARM 64.....	111
Abb. 59: Königswasser-Aufschluss des Referenzmaterials SARM 7.....	112
Abb. 60: Mikrowellen-Aufschluss des Referenzmaterials SARM 64 mit Königswasser.	113

Abb. 61: Pd-Konzentrationen von SARM 7 nach MW-Auflschluss mit verschiedenen Säuren	114
Abb. 62: Pt-Konzentrationen von SARM 7 nach MW-Auflschluss und verschiedenen Säuren	115
Abb. 63: Rh-Konzentrationen von SARM7 nach MW-Auflschluss und verschiedenen Säuren.....	116
Abb. 64: Ir-Konzentrationen von SARM 7 nach MW-Auflschluss und verschiedenen Säuren.	116
Abb. 65: ICP-MS-Messungen der Schmelzaufschlüsse von SARM 7.....	118
Abb. 66: ICP-MS-Messungen der Schmelzaufschlüsse von SARM 64.....	119
Abb. 67: GF-AAS-Messungen der Schmelzaufschlüsse von SARM 7	120
Abb. 68: Ergebnisse der GF-AAS-Messungen der Schmelzaufschlüsse von SARM 64.....	121
Abb. 69: Einzelementbestimmung der PGE am GF-AAS nach Schmelzaufschluss, SARM 64.....	123
Abb. 70: Platin-Konzentrationen der Bodenproben nach MW-Auflschluss.....	126
Abb. 71: Palladium-Konzentration der Bodenproben nach MW-Auflschluss	127
Abb. 72: Rhodium-Konz. Der Bodenproben nach MW-Auflschluss.....	127
Abb. 73: Pd-Konzentrationen nach Schmelzaufschluss, Te-Anreicherung und ICP-MS-Messung	132
Abb. 74: Pt-Konzentrationen nach Schmelzaufschluss, Te-Anreicherung und ICP-MS-Messung	132
Abb. 75: Rh-Konzentrationen nach Schmelzaufschluss, Te-Anreicherung und ICP-MS-Messung.....	133

III Abkürzungsverzeichnis

AAS	Atomabsorptionsspektrometrie
ADP	Adenosindiphosphat
AbfG	Abfallgesetz
AbfKlärV	Abfall- und Klärschlammverordnung
CSV	Cathodic Stripping Voltammetrie
DTA	Diamintetraessigsäure
ED-RFA	Energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse
GF-AAS	Graphitrohr-Atomabsorptionsspektrometrie
HPA	Hochdruckaufschluss
HPLC	Hochdruck-Flüssigkeitschromatographie
ICP-AES	Induktiv gekoppeltes Plasma - Atomemissionsspektrometrie
ICP-MS	Induktiv gekoppeltes Plasma - Massenspektrometrie
MAK	Maximale Arbeitsplatzkonzentration
NAA	Neutronenaktivierungsanalyse
NEB	Zerstäuber
PGE	Platingruppenelemente
RFA	Röntgenfluoreszenzanalyse
Sdp.	Siedepunkt
SEV	Sekundäreelektronenvervielfacher
ICP-SF-MS	Sektorfeld - Induktiv gekoppeltes Plasma - Massenspektrometrie
TEM	Transmissions-Elektronenmikroskop
TG	Thermogravimetrie
TN	Thermospray-Zerstäuber
TXRF	Total-Reflektions-Röntgenfluoreszenzanalyse
WD-RFA	Wellenlängendispersive - Röntgenfluoreszenzanalyse
XRD	Röntgenbeugung

1 Einleitung

Die Ausstattung der Abgaskatalysatoren Mitte der achtziger Jahre mit Platinmetallen führte zur Reduzierung der ausgestossenen Schadstoffe der Automobilabgase. Die Platinmetall-Emissionen wurden zu dem Zeitpunkt als so gering eingestuft, weil sie kaum analytisch erfassbar waren und man ihnen somit keine Bedeutung zuwies. Die Bestimmung der Edelmetalle in Umweltproben im Jahre 2000 zeigte jedoch einen Konzentrationsanstieg von Strassen- und Bodenproben um das Vielfache. Die hohen Temperaturen auf der reaktiven Oberfläche der Autokatalysatoren führten zum mechanischen Abrieb durch die Abgase. Der Abrieb, der überwiegend aus Metall oder Metalloxid besteht, hat zur Folge, dass die Edelmetalle über Abgase kontinuierlich in die Umwelt ausgetragen werden. Es zeigte sich, dass die Platingruppenelement-Belastung der Boden- und Luftproben proportional zur Verkehrsdichte ist. Die Konzentrationen der einzelnen Pt-Metalle stehen in Relation zu der Zusammensetzung des Katalysators.

Die Verbreitung der Platinmetalle in der Umwelt führte dazu, dass auch das Interesse an der Analytik dieser Elemente zunahm. Da Klärschlamm eine Senke für diese Elemente sein könnte, in der eine Anreicherung zu erwarten war, wurde die Bestimmung dieser Elemente in Angriff genommen.

1.1 Eigenschaften und Verhalten der Platingruppenelemente (PGE)

1.1.1 Vorkommen der Platingruppenelemente

In der Erdkruste kommen die PGE in sehr geringen Mengen vor. Die Konzentrationen betragen bei Pt und Pd 0,4 µg/kg, Ru 0,1 µg/kg, Rh 0,06 µg/kg, Os und Ir 0,05 µg/kg [1]. Die Metalle treten in natürlichen Lagerstätten grundsätzlich gemeinsam auf und kommen als Eisen-, Chrom-, Nickel-, Kupfererze in chalkophiler Form (Sulfide wie z.B. Cooperit PtS, Braggit (Pt, Pd, Ni)S) und Homologe des Pyrits (Pt-, Pd-, Ru-)FeS₂) vor. Die Edelmetalle sind in wenigen Regionen in angereicherter Form (1-27 g/t) vorzufinden. Die Gehalte der wichtigsten Lagerstätten sind Tab. 1 aufgeführt.

Tab. 1: Erzgehalte der wichtigsten Lagerstätten, [g/t] [2].

Gebiet	Pt	Pd	Rh	Ru	Ir	Os	Au
Südafrika (Merensky Reef)	3,24	1,37	0,16	0,44	0,06	0,04	0,26
Südafrika (UG 2)	2,46	2,04	0,54	0,72	0,11	0,01	0,07
Zimbabwe (Hartley)	2,64	1,80	0,21	k.A.	k.A.	k.A.	0,47
USA (Stillwater)	3,30	11,0	0,60	0,36	0,21	k.A.	0,21
Kanada (Sudbury)	0,33	0,36	0,03	0,04	0,01	0,01	0,09
Russland (Norilsk)	2,50	7,0	0,24	k.A.	k.A.	k.A.	0,25

k.A.: keine Angabe

Rund 90% des weltweiten PGE-Angebots stammen aus Südafrika und Russland. Die restliche Förderung kommt überwiegend aus Nordamerika. Während in Südafrika, Zimbabwe und USA die Gewinnung der PGE im Vordergrund steht, fallen diese in Kanada und Russland als Nebenprodukt der Nickelgewinnung an. Der Ni-Anteil der Erze liegt zwischen 0,1-1,3 % und der Cu-Anteil bei 0,03-1,7 %. Zur Gewinnung von 1 kg Pt müssen demnach über 400 t Erz gefördert werden. Die Pt- und Pd-Vorkommen werden in der folgenden Tab. 2 aufgeführt.

Tab. 2: Pt- und Pd-Vorkommen weltweit [2]

Gebiet	Pt [t]	Pd [t]
Südafrika	35530	25690
Zimbabwe (Hartley)	4450	2700
Finnland	2890	7710
Russland	2770	9770
USA	1400	5040
Kanada	340	400
China	190	90
Gesamt	47570	51400

1.1.2 Physikalische und chemische Eigenschaften der Platingruppenelemente

In elementarem Zustand sind die Platinmetalle silberweiss bis stahlgrau, schwer schmelzbar und besitzen hohe Siedepunkte. Mit zunehmender Ordnungszahl nehmen die Dichte, der Schmelzpunkt (1552-3050 °C) und der Siedepunkt (2930-5020 °C) der PGE ab. Die spezifisch leichteren Metalle (Ruthenium, Rhodium, Palladium) bezeichnet man als „leichte Platinmetalle“ (Dichte ca. 12 g*cm⁻³) und die spezifisch schwereren (Osmium, Iridium, Platin) als „schwere Platinmetalle“ (Dichte ca. 22 g*cm⁻³). Diese Elemente (Os, Ir, Pt) sind reaktionsträge. Zusammen mit Gold und Silber bilden sie die Gruppe der Edelmetalle.

Ruthenium und Osmium werden von Mineralsäuren, einschliesslich von Königswasser, nicht angegriffen. Die Metalle lösen sich in oxidierenden alkalischen Schmelzen (Na₂O₂).

Rhodium und Iridium sind gegen Königswasser und andere Säuren inert. Rhodium wird aber in feingepulverter Form von Königswasser angegriffen. Die Auflösung beider Metalle erfolgt am besten in NaClO₃-haltiger, heisser, konzentrierter Salzsäure. Iridium ist das chemisch inaktivste Platinmetall; Palladium dagegen ist das chemisch aktivste Platinmetall und löst sich in konzentrierter Salpetersäure. Platin löst sich in Königswasser auf. Wegen der grossen Neigung zur Komplexbildung werden Pt und Pd von geschmolzenen Hydroxiden, Cyaniden und Sulfiden der Alkalimetalle gelöst. Die besonderen katalytischen Eigenschaften der Platinmetalle beruhen auf den unterschiedlichen Oxidationsstufen, in denen sie vorliegen können, und darauf, dass sie leicht ineinander umgewandelt werden können [3]. Die Maximalwertigkeit steigt dabei bei den Platinmetallen von der Pt- zur Os-Gruppe und von den leichten zu den schwereren Pt-Metallen an.

1.1.3 Einsatzgebiete der Platingruppenelemente

Aufgrund des hohen Preises ist die Verwendung der PGE auf ausgewählte Einsatzgebiete beschränkt. Die Nachfrage lässt aber die PGE-Produktion stetig ansteigen. Der Bedarf an PGE ist in den letzten Jahren erheblich gestiegen. Dazu trägt die Entwicklung des Autokatalysators einen erheblichen Anteil bei. Der Katalysator wird seit 1975 in den USA und seit 1986 in der Bundesrepublik Deutschland in Kraftfahrzeugen zur Abgasreinigung eingesetzt. Durch den Einsatz des Katalysators werden die Autoabgase bis zu 90 % von Schadstoffen wie Stickstoffoxiden, Kohlenstoffmonoxid und Kohlenwasserstoffen gereinigt. Die genauen Spezifikationen wie die Grösse, das Volumen, die Menge an Edelmetall usw. hängen von Auto- und Motortyp ab und müssen optimiert werden. Da die Grösse des Katalysators vom Hubraum des Motors abhängt, enthalten pro Liter Hubraum Drei-Wege-

Katalysatoren mit Lambda-Sonden 1,5 g Pt (Pt/Rh-Verhältnis 5:1) und die seit 1993 eingeführten palladiumhaltigen Katalysatoren 2 g Pd (Pd/Rh-Verhältnis 5:1) [4], mit einer Gesamtmenge der Edelmetalle von 2-3 g. Eine Abweichung der PGE-Zusätze von 1 % bei der Katalysatorherstellung würde z.B. bei Pt ca. 2,2 Mio € entsprechen [5].

Die aktive Oberfläche ist für die Wirksamkeit des Katalysators von ausschlaggebender Bedeutung. Der Drei-Wege-Katalysator besteht in der Regel aus einem wabenförmig aufgebauten Keramikkörper, dem sogenannten Monolith (Magnesium-Aluminium-Silikat, Cordierit). Zur Vergrößerung der wirksamen Oberfläche erhält der Monolith einen Überzug aus Aluminiumoxid, dem zur thermischen Stabilisierung seltene Erden wie Cer, Zirkonium, Lanthan, Neodym u.a. zugesetzt werden [6]. Auf Aluminiumoxid werden die Platinmetalle abgeschieden. Somit wird eine feine Verteilung von sehr geringen Mengen an Metallen, 1g auf eine verhältnismässig grosse Fläche von 10000m², erreicht [7, 8]. Die Nachfrage der PGM für die Autokatalysatoren und die Preise werden in der folgenden Tab. 3 aufgestellt.

Tab. 3: Nachfrage und Preise der PGE für die Automobilindustrie [7,8]

Element	Nachfrage für Autokatalysatoren			Preis (2000)
	1980 [t]	2000 [t]	2004 [t]	\$ (troz)
Pt	20	56	85,1	545
Pd	10	160,5	97,2	681
Rh	<4	17,5	18,2	1998

*Einheit troz=engl. ounce=feinunze20pennyweight=3,11dag=31,103476800g

Weltweit wurden in den Jahren zwischen 1980 und 2000 knapp 2000 t PGE für Autoabgaskatalysatoren kumuliert eingesetzt, jeweils 900 t Pt, Pd und rund 200t Rh. Der jährliche Gesamtbedarf an PGE für Autokatalysatoren ist von 35 t im Jahre 1980 auf 235 t im Jahre 2000 gestiegen. Im Jahre 2000 entfielen 40 % der Förderung auf die Autoindustrie [9]. Die Anteile in der Automobilindustrie sind im Jahre 2005 auf 48,2 % angestiegen. Im Jahre 2004 wurden weltweit rund 225 t Pt verbraucht [10]. Die weltweiten Reserven der PGE wurden für 2005 mit 71000 t angegeben.

Der Verbrauch der westlichen Welt, wobei Nordamerika, Japan und Westeuropa fast 90 % vom Gesamten ausmachen, beläuft sich auf etwa 280 t. Davon entfallen 126 t auf Pt, 126 t auf Pd, 8,4 t jeweils auf Rh, Ir, Ru und zuletzt 2,7 t auf Os. Allein 1993 wurden in Westeuropa 28 t Pt, 22t Pd und 4 t Rh verkauft. Auf die Kfz-Katalysatoren entfielen hiervon 17 t Pt, 3,5 t Pd und 3,5 t Rh. 2004 wurden 28 t Platinmetall im Wert von 200 Mio. € nach Deutschland importiert. Im Jahre 2005 lag die Importmenge bei 46,4 t.

Iridium wurde erstmals 1996 für Autokatalysatoren (Mitsubishi) für kurze Zeit eingesetzt. Der jährliche Ir-Bedarf liegt bei ca. 3 t. Ein Drittel davon geht an die Autoindustrie (Zündkerzen),

ein Drittel wird von der Elektrochemie (Elektroden für die Chlor-Alkali Elektrolyse) eingesetzt und ein Drittel für Tiegel zur Züchtung von Einkristallen für die Lasertechnik.

Die Preise der PGE können nicht als konstant angesehen werden. Allein im Zeitraum von Juli 1992 bis Mai 2008 lagen die Preisspannen für Pt bei 384-2060 \$/troz, für Pd 87-438 \$/troz, für Rh bei 2695-9553 \$/troz und für Ir 200-450 \$/troz. Die Ursache dieser Preisunterschiede lagen an fundamentalen Wirtschaftsdaten, Nachrichtenlage und Erwartungen der Marktteilnehmer. Die Preise der PGM werden im Zeitraum 1992 und 2010 in Abb. 1 dargestellt [11].

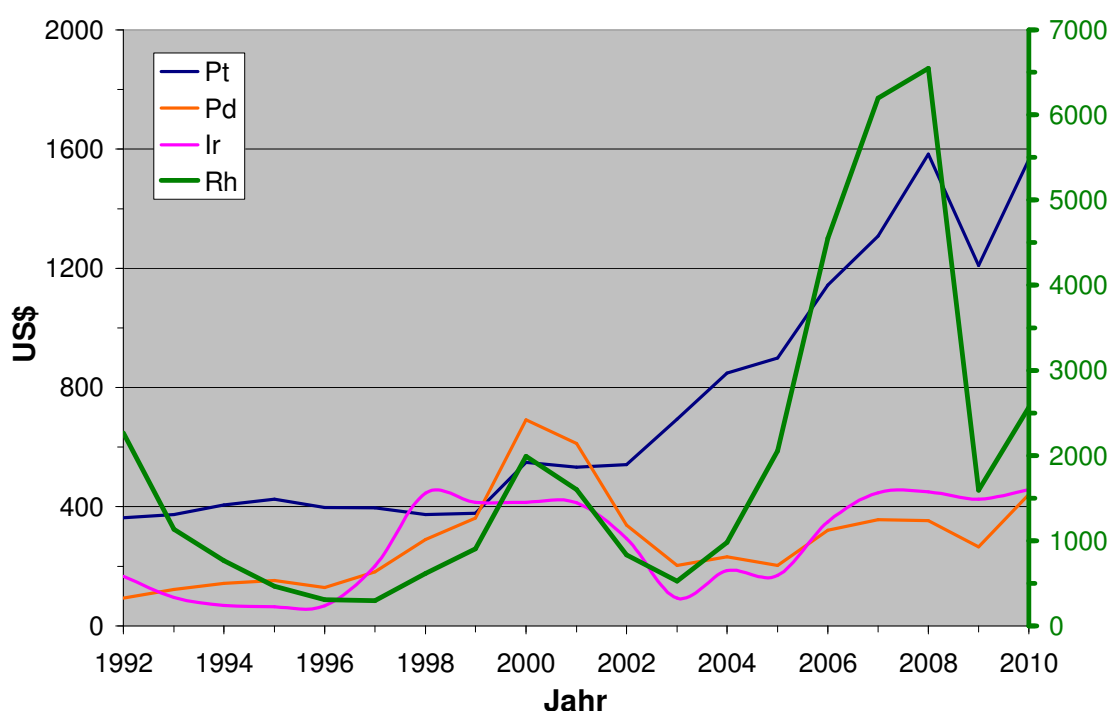


Abb. 1: Langfristige Preisentwicklung Platin, Palladium, Rhodium und Iridium [matthey] (\$/troz), (1 troz=31,1035 g; 100 \$/troz=3,215 \$/kg)

Aufgrund der verstärkten Verwendung von Pd für Katalysatoren, Mitte der neunziger, ist der Pt-Verbrauch leicht gesunken, wogegen die Pd-Anwendung zugenommen hat [12]. Die starke Nachfrage nach Pd-dominierten Katalysatoren hat den Pd-Preis im Jahr 2000 und Anfang 2001 auf ein historisches Hoch getrieben. Schätzungen gehen von 250-650 t Pd-Vorratsmengen aus. Durch die starke Verbreitung des Dieselskatalysators (nur Pt) in Europa ist der Pt-Preis 2002 gestiegen, während Pd auf das alte Niveau zurückgefallen ist [13].

Doch die ausreichende Versorgung der PGE ist für viele Bereiche von zentraler Bedeutung. Aus diesem Grund ist es notwendig z.B. über den geschlossenen Recycling-Kreislauf der PGE verstärkt nachzudenken. Hierbei wird der Begriff „rollende Platinmine“ verstärkt

erwähnt und stellt eine wichtige Versorgungsquelle dar. Rund 25 % der Pt-Nachfrage, 5 % Pd und 14% Rh für Autokatalysatoren wird durch Katalysatorrecycling gedeckt [14]. Die einzelnen Einsatzbereiche der Platinmetalle sind in Tab. 4 und Abb. 2 aufgeführt.

Tab. 4: Einsatzgebiete der einzelnen Platinmetalle [14]

Platin	t/a	Palladium	t/a	Rhodium	t/a
Autokatalysator (AAK)	85,1	AAK	97,2	AAK	18,2
Schmuck	68,4	Elektronik	28,3	Chemie	1,2
Chemie (inkl. Petrochem.)	15,6	Dental	26,1	Sonstiges	1,7
Investment	0,2	Sonstiges	39,2	Gesamtnachfrage	21,1
Sonstiges	31,9	Gesamtnachfrage	191,0		
Gesamtnachfrage	201,2				

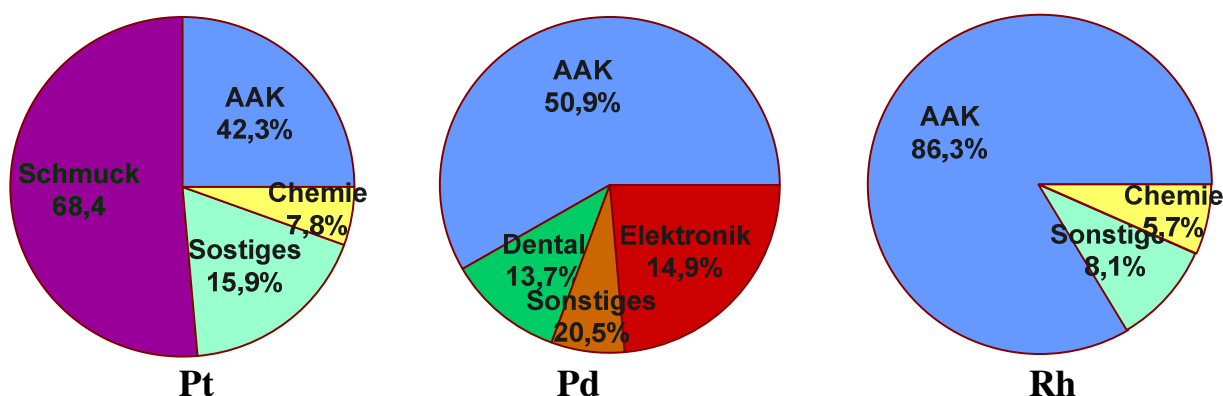


Abb. 2: Prozentuale Einsatzgebiete der einzelnen Platinmetalle in den jeweiligen Bereichen [14]

Platin ist neben dem Schmuckbereich und der Chemieindustrie ebenfalls in der Medizin von enormer Bedeutung. Cis-Platin oder Carbo-Platin wird in hohen Dosierungen (mg/kg-Bereich) in der Chemotherapie eingesetzt [15]. Ferner werden Platinmetalle in steigendem Umfang in der Zahnmedizin für Edelmetall-Legierungen eingesetzt.

Aufgrund der breiten industriellen Anwendung als Katalysatoren sind sie als Rückstände in den Endprodukten wie Medikamente, Lebensmittel und Gegenstände des täglichen Gebrauchs enthalten.

1.1.4 Die Bedeutung der Platingruppenelemente in der Umwelt

Der stetige anthropogene Eintrag der Platingruppenelemente führt dazu, dass eine Erhöhung der Platinmetall-Konzentrationen in der Umwelt erfolgt. Das Überangebot der Elemente in

der Umwelt könnte zu einer Störung des natürlichen Gleichgewichts des Ökosystems führen. Die Folgen würden sich bis zur Beeinträchtigung der Gesundheit des Menschen erstrecken. Zur Erfassung des Eintrags von Emissionen in die Umwelt werden Untersuchungen an verschiedenen Proben durchgeführt. Um Rückschlüsse auf die Belastung biologischer Organismen durch PGE zu ziehen, werden regelmässige Analysen von z.B. Pflanzen und Wassertieren aus der Natur durchgeführt. Das sogenannte Biomonitoring im Labor ermöglicht die Durchführung von Versuchen mit Organismen unter natürlichen, kontrollierten Bedingungen. Es erlaubt den Akkumulationsvorgang bei Veränderung der PGE-Konzentrationen zu verfolgen und gleichzeitig Aussagen über kurz- oder langfristige Auswirkungen zu machen [16]. Da die Bindungsform für die Mobilität, Bioverfügbarkeit und nicht zuletzt für die toxische Wirkung eines Elementes mitverantwortlich ist, werden die PGE in Form von Verbindungen ebenfalls aus organischen Matrices getrennt und analysiert [17].

1.1.4.1 Platingruppenelemente in Klärschlammproben

Klärschlamm fällt bei der Reinigung von Abwasser aus den Haushalten und der Industrie an. Aus technischer Sicht ist Abwasser flüssiger Abfall der mit Hilfe von Wasser in eine fließfähige Konsistenz überführt ist. Abwasserreinigung heisst in erster Linie, belastende fremde Stoffe, die bei ihrer Einleitung in ein Gewässer eine unzulässige Belastung verursachen könnten, zu eliminieren. Der mit dem Abwasser zum Klärwerk transportierte Abfall wird wieder vom Wasser getrennt.

Die Zusammensetzung des Klärschlammes, der in den Abwasserreinigungsanlagen anfällt, ist abhängig von der Abwasserbeschaffenheit und den Abwasserbehandlungsverfahren. Bei den in biologischen Kläranlagen anfallenden unbehandelten Rohschlammern unterscheidet man zwischen dem *Primärschlamm* aus der ersten Behandlungsstufe, der nach Rechen und Sandfang aus dem Abwasser abgetrennt wird, dem *Sekundärschlamm* aus der biologischen Behandlungsstufe und dem *Tertiärschlamm* aus der dritten Behandlungsstufe, z.B. Flotate und Flockungsprodukte. Der *Sekundärschlamm* enthält sogenannte Biomasse, eine Mischpopulation aus Mikroorganismen, Pilzen und Metazoen (mehrzellige Tiere). Erwartungsgemäss stammt die organische Substanz im Klärschlamm überwiegend aus Organismen bzw. ihren Resten sowie aus biogenen Ausscheidungs- und Abbauprodukten (Aminosäuren, Proteine, Kohlenhydrate etc.). In Spuren befinden sich Benzol, Toluol Phenole, Dioxine, PCB und andere halogenierte organische Substanzen im Schlamm, die als typische Verbindungen in den Klärschlamm gelangen. Metalle wie Blei, Kupfer, Nickel, Zink sind als Matricelemente und Platinmetalle sind im Spurenbereich vorhanden.

Die einzelnen Reinigungsstufen sowie die anfallenden Abfallfraktionen werden in Abb. 3 dargestellt.

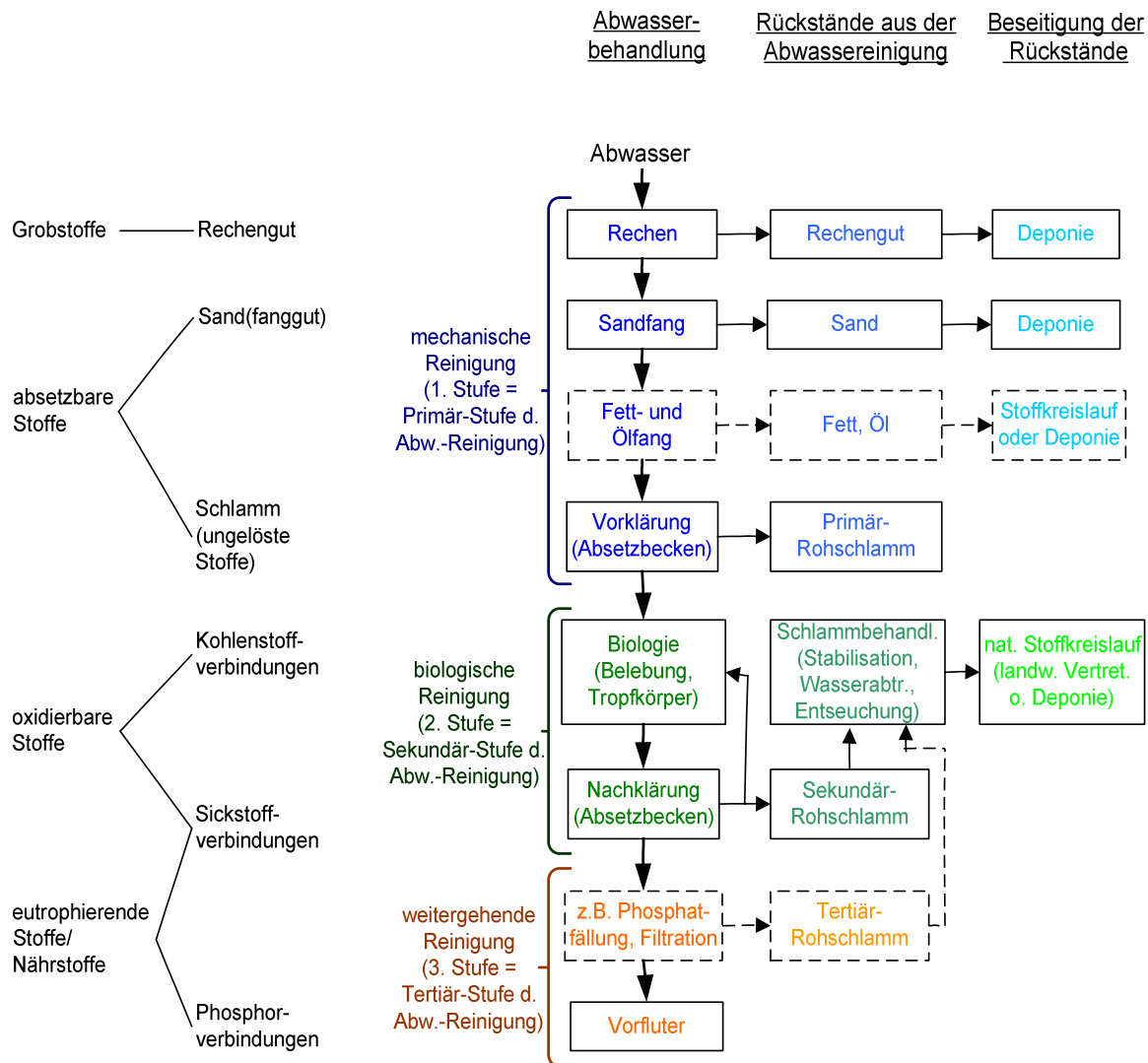


Abb. 3: Abwasserbehandlung, Rückstände/Reststoffe aus der Abwassereinigung und deren Entsorgung in einer kommunalen Kläranlage [18].

Die technischen und gesetzlichen Möglichkeiten der Vermeidung oder auch die weitere Verminderung des Klärschlammanfalls sind nur begrenzt möglich [19, 20]. Insofern ist es erforderlich, für die anfallenden Mengen solche Entsorgungswege aufzubauen, die dem gesetzlichen Auftrag und dem Anspruch einer Verwertung vor einer Beseitigung Rechnung tragen und diese zu sichern. Den Gesetzen zufolge bleiben als nächste Option für den Klärschlamm die stoffliche Verwertung oder die thermische Nutzung.

Klärschlamm eignet sich wegen des Gehalts an Pflanzennährstoffen und organischer Substanz bei Einhaltung der Grenzgehalte an Schadstoffen zur landwirtschaftlichen Verwertung. Je nach Herkunft und Zusammensetzung des Abwassers sind im Klärschlamm Schadstoffe in unterschiedlichen Konzentrationen enthalten. Sie können Boden, Wasser und Pflanzen belasten und über Nahrungs- und Futtermittel die Gesundheit von Mensch und Tier gefährden. Auch durch eine übermäßige Nährstoffzufuhr kann eine Umweltbelastung entstehen. Daher ist auf Dauer eine landwirtschaftliche und gärtnerische Klärschlammverwertung nur bei einer geringen Schadstoffbelastung der Böden, unter Beachtung der Grundsätze der guten fachlichen Praxis bei der Düngung möglich. Unkontrollierte und meist überdosierte Aufbringung hat in der Vergangenheit bereits erhebliche Schäden verursacht [21].

Ergänzend zu den Grenzwertfestlegungen in der Abfall- und Klärschlammverordnung (AbfKlärV) wird durch § 7a WHG dafür Vorsorge getroffen, dass Schwermetalle und andere Schadstoffe durch „Maßnahmen an der Quelle“ auf ein Minimum reduziert und die hygienischen Belange gewahrt werden. Die Klärschlammverwertung ist in § 15 AbfG und in der Klärschlammverordnung geregelt [22]. Danach steht beim Aufbringen von Klärschlamm auf landwirtschaftlich oder gärtnerisch genutzte Böden die Verwertungsabsicht und nicht der Entledigungswille im Vordergrund. Voraussetzung für die Klärschlammverwertung ist daher, dass sie mit dem Ziel der Versorgung der Pflanzen mit notwendigen Nährstoffen erfolgt [23]. Zur Routineuntersuchung der Matrixzusammensetzung kommen physikalische Analysetechniken wie Röntgenfluoreszenz-Analyse (RFA), Atomemissions-Spektrometrie (AES) und Atomabsorptions-Spektrometrie (AAS) zum Einsatz. Die finanzielle Auswirkung und somit die wirtschaftliche Bedeutung der Analysenergebnisse ist dabei zu betonen. Aufgrund der Elementgehalte wird entschieden ob der Klärschlamm zur Düngung auf einen bestimmten Boden herangezogen werden darf, deponiert oder verbrannt wird.

In den USA wurden zehn Jahre nach Einführung der Abgaskatalysatoren Mitte der siebziger Jahre intensive Untersuchungen an Klärschlammproben durchgeführt. Bei Pd ist in einigen Regionen eine deutliche Zunahme zu verzeichnen. Es wurden Gold-Konzentrationen gemessen, die im Bereich der Erzvorkommen liegen. Eine Wiedergewinnung von Au aus den Klärschlammproben aufgrund der hohen Konzentrationen wurde in Kanada eingeführt. In Tab. 5 werden die PGE-Konzentrationen in verschiedenen Regionen in Deutschland sowie in USA und Australien aufgelistet.

Tab. 5: PGE-Konzentrationen im Klärschlamm in Deutschland, USA und Australien, [mg/kg] [24]

Ort	Pt	Pd	Rh	Au
Frankfurt	0,05	0,12	0,005	1,10
Duisburg	0,03	0,15	0,006	1,00
Nürnberg	0,04	0,38	0,007	2,80
Pforzheim	1,07	4,70	0,352	56,00
Ingelheim	0,02	0,07	0,005	0,60
Waldems-Esch	0,012	0,07	<0,002	0,53
Deutschland [25]				
MW*	0,07	0,39	0,031	3,20
Bereich	<0,01-1,07	0,038-4,7	<0,002-0,39	0,28-56
Dallas [26, 27, 28]	k.A.	0,31	0,51	0,74
Denver	k.A.	2,60	1,20	1,20
Los Angeles	k.A.	6,90	1,20	53,00
USA [29]				
MW*	0,25	5,39	-	1,50
Bereich	0,05-0,75	0,32-16,2	-	0,21-7,0
Australien [30, 31]				
MW*	0,01	0,02	0,001	0,73
Bereich	<0,0005-0,16	0,01-0,15	0,001-0,004	0,18-2,35

*: Mittelwerte aus mehreren Städten bzw. Regionen der einzelnen Länder

k.A.: keine Angabe

Der Vergleich innerhalb der aufgeführten deutschen Städte verdeutlicht den Unterschied der PGE-Konzentrationen zwischen verschiedenen grossen Zentren. Auffallend sind die geringen Pt, Pd und Au-Werte in den kleinen Orten Ingelheim und Waldems-Esch verglichen mit den Ergebnissen in den grossen Städten wie z.B. Frankfurt. Die hervorstechend hohen Au-Konzentrationen im Klärschlamm der Stadt Pforzheim ist auf die Schmuck-Industrie in dieser Region zurückzuführen. Die höheren Edelmetall-Gehalte der Klärschlammproben in den USA könnten in der früheren Einführung der Autokatalysatoren liegen.

1.1.4.2 Platingruppenelemente in Bodenproben

Seit vierzig Jahren ist der Strassenverkehr eine anthropogene Emissionsquelle und beeinflusst damit die Zusammensetzung von Boden- und Sedimentproben. Die auf Strassen anfallenden Stoffe gelangen mit dem Wind und über den Wasserkreislauf in die Umwelt. Die PGE spielen im Strassenverkehr durch ihre Anwendung als Katalysator eine wichtige Rolle. Durch

ständige mechanische Beanspruchung des Katalysatormaterials wie Temperaturerhöhungen und Erschütterungen werden geringe Mengen der Edelmetallbeschichtung und des Trägermaterials (Aluminiumoxid) als Abrieb mit den Abgasen in die Atmosphäre ausgestossen [32, 33]. Das mit Kfz-Abgasen emittierte Platin liegt hauptsächlich elementar vor und ist an 0,1-20µm große Aluminiumoxidpartikel gebunden [34]. In neuen Autokatalysatoren sind die PGE-Emissionen deutlich höher als in älteren. Mit zunehmendem Kilometerstand der Autos nimmt die Konzentration der Edelmetalle ab [6, 35].

Die Metalle weisen in Abhängigkeit von der Partikelgrösse unterschiedliche Verbreitungsmuster auf. Grobe platinhaltige Partikel werden durch den Wind in unmittelbarer Umgebung von Fahrbahnen deponiert, während die feinen Partikel sich grossflächig verteilen. Von 1988 bis 1998 stieg der Pt- und Rh-Gehalt in Luftstaub-Proben im Durchschnitt um das Fünffache [36]. Mit 80,8 % ist der grösste Teil der emittierten platinhaltigen Partikel in Luft- und Strassenstaub zu finden. In unmittelbarer Umgebung des Fahrbahnrandes bis zu 5 m Abstand schlägt sich dagegen 8,4 % Pt nieder. Dies deutet darauf hin, dass grobe platinhaltige Partikel (>2,1 µm) direkt am Strassenrand deponiert werden und die feinen Partikel (<2,1 µm) dagegen sich grossflächig verteilen. Der Luftstaub besteht aus 69 % Feinstaub und 31 % Grobstaub. Die Bedeutung der Probenbeschaffenheit wird bei der Untersuchung der Säurelöslichkeit von Pt in Luftstaub- und Tunnelstaubproben, mit durchschnittlicher Partikelgrösse zwischen 0,5-8 µm, ersichtlich. In Luftstaubproben wurden 30-43 % des gesamten Platins als löslich ermittelt. Dagegen fiel ein Anteil von 2,5-6,9 % der Tunnelstaubprobe als löslich aus [37].

Fahrzeuge mit Drei-Wege-Katalysator emittieren auf Autobahnen im Mittel ca. 270 ng/km Platin [38]. Die Emissionsrate wird wesentlich von der Fahrweise beeinflusst [39].

Im Zeitraum von 1973 bis 1997 wird ein starker Anstieg von Pt, Pd und Rh im Versickerbecken in Frankfurt am Main an der A3 beobachtet [40]. Nach Einführung der Autoabgaskatalysatoren Mitte der achtziger Jahre sind die Pt-Konzentrationen von nahezu platinfrei bis 250 µg/kg Pt, 49 µg/kg Rh und bis 35 µg/kg Pd gestiegen. Von 1984 bis 1991 ist ein Pt-Anstieg um das Dreifache zu verzeichnen [41]. In Rom nahm die Pd-Emission, zwischen 1991 und 1999, um das fünffache zu [42].

Die Platinmetalle befinden sich nicht nur im begrenzten Bereich von Fahrbahnen, sondern sind grossflächig in Böden, Luft und Gewässern verteilt. Die höchste Konzentration im Boden ist direkt am Autobahnrand zu finden und nimmt mit zunehmendem Abstand zum Strassenrand und in die Tiefe ab [43, 44, 45, 46, 47, 48]. Erhaltene unterschiedliche Konzentrationen entlang der Autobahnen und Strassen sind auf Standortmerkmale wie

variierende Verkehrsmenge, klimatisch bedingte An- und Abreicherung der emittierten Partikel (Regenwasser, Wind) sowie die Geländemorphologie (Gefälle, Steigung, Wald, Wiese) zurückzuführen [49, 50, 51]. Das Korrelationsverhältnis von Pt und Rh kommt dem Verhältnis beider Elemente im Drei-Wege-Katalysator gleich. Das 5:1-Verhältnis von Platin/Rhodium unterstreicht die Annahme, dass die emittierten platinhaltigen Partikel nach der Sedimentation keine nennenswerte chemische Umwandlung erfahren. Die starke Anreicherung dieser Elemente ist nicht zu unterschätzen. Daher wird die Mobilität der Elemente bei unterschiedlichen Umweltbedingungen untersucht. Bei Zunahme des Schwefelgehaltes beobachtet man eine erhöhte Löslichkeit von Pt und Rh [52]. Höhere Pt-, Pd-, Rh-, Ir-, und Os-Werte werden im Torfmoor in Concord (Massachusetts, USA) gemessen. Der Sumpf liegt in 300m-Entfernung zu einer Hauptstrasse [53].

1.1.4.3 Einfluss von Platingruppenelementen auf den Organismus, Toxizität

Die Kfz-emittierten PGE-haltigen Partikel werden mit dem Wind und über den Wasserkreislauf in der Umwelt verbreitet und treten in Kontakt mit der Biosphäre. Relevant ist, inwieweit die Platinmetalle von Pflanzen aufgenommen werden und somit in die Nahrungskette gelangen. Untersuchungen von Wasserproben aus Entwässerungsanlagen belegen, dass die emittierten Partikel, aufgrund der geringen Löslichkeit von Platin unter atmosphärischen Bedingungen, keine chemische Umwandlung erfahren. Im Zeitraum von 1994-1997 ist an Gräsern in Strassennähe (München) eine 2,7-fache Zunahme an Pt und Rh festgestellt worden [54, 55]. Lösliches Platin zeigt eine große Affinität zu Pflanzenwurzeln und beeinträchtigt das Wachstum von Pflanzen. Die Auswirkungen von Pd, Pt und Rh aus Autokatalysatoren auf das Wachstum von Pflanzen wurde an schnell wachsenden Kressepflanzen untersucht. Es zeigten sich Wachstumsinderungen [56].

In Laborversuchen werden Pflanzen mit belastetem Tunnelstaub untersucht. Die Bioverfügbarkeit und die Akkumulation dieser Pflanzen wie z.B. Weiss, Frühling, Riesenbutter oder Herzfreya zeigen deutlich höhere Konzentrationen an als in unbelasteten Böden [57]. Eine geringe Pt-Konzentrationszunahme ist auch beim Gemüse und Weintrauben in Strassennähe zu beobachten [58]. Untersuchungen von Grasproben in Strassennähe im Zeitraum 1992 und 1994 zeigen eine geringe Zunahme der emittierten Edelmetalle [59].

Eine Gefahr für das Grundwasser durch das gelöste Platin ist zum jetzigen Zeitpunkt nicht zu befürchten, da es sich um keine ökologisch relevanten Mengen handelt. Auch der Wasserhaushalt von Pflanzen wird durch das emittierte Platin aus Katalysatoren nicht negativ beeinträchtigt. Es wurden Versuche mit Pflanzen in Nährlösungen unter kontrollierten

Bedingungen und anschliessender Modifizierung der Nährlösungen durch Zusatz von Huminstoffen durchgeführt. In wässrigen Systemen spielt die Löslichkeit dieser Metalle eine entscheidende Rolle für die Bioverfügbarkeit. Dabei können biogene Substanzen wie z.B. Huminstoffe die Löslichkeit erhöhen [60, 61]. Unterschiedliche natürliche Komplexierungsreagentien (ADP, Pyrophosphate, Na-huminacid) wurden mit Tunnelstaub vermischt, der elementares Platin enthielt. Die verstärkte Löslichkeit von Pt vor allem in L-Methionine verdeutlichte diese Wirkung dieser Zusatzstoffe [62]. Die Expositionsversuche mit Erdkulturen unter Freilandbedingungen im Labor erfolgten unter Einsatz von löslichen bzw. partikulärem PGE. Die Gewächshausexperimente zur Pflanzenverfügbarkeit von PGE aus dem Strassenstaub zeigten, dass die Edelmetalle hohe Transferraten in die Pflanzen besitzen. Platin und Rhodium werden in der gleichen Grössenordnung wie das essentielle Spurelement Kupfer aufgenommen, Pd liegt sogar im Bereich der mobilen Elemente wie Zn [63]. Pd-Aufnahmen an Laubproben ergaben Konzentrationen von 7-17 ng/g. Zur Abschätzung der toxischen Wirkung werden die Bindungsformen näher untersucht [64].

Neben dem Eintrag in die terrestrische Umwelt gelangen die Platinmetalle mit dem Regenwasser in die aquatischen Ökosysteme, wo sie sich dann im Sediment anreichern. Die Aufnahme Kfz-emittierter PGE durch aquatische Organismen werden auf ihre Bioverfügbarkeit untersucht. Nach unterschiedlich langen Expositionszeiten wurden Zebamuscheln, Aale, [65] und verschiedene Pflanzen auf PGE- und Schwermetallkonzentrationen analysiert. Die Versuche wurden mit Leitungswasser und zusätzlich mit natürlichem, huminreichem Wasser durchgeführt, um den Einfluss von biogenen Stoffen zu untersuchen. Daraus geht hervor, dass natürliche Wasserinhaltsstoffe die Aufnahme der PGE durch die Muscheln erhöhen. Eine vierwöchige Studie hat gezeigt, dass die Zebamuschel in der kurzen Zeit viele Schwermetalle, sowie Rh angereichert hat. Diese Tiere werden aufgrund dieser Fähigkeit als Akkumulationsindikator für Schwermetallkontamination eingesetzt. Für Pt und Pd wurde keine Anreicherung nachgewiesen [66, 67]. Die Experimente verdeutlichen, dass die Bioverfügbarkeit bei Kfz-emittiertem Rh in der aquatischen Zoophäre besteht. Erste Pd-Untersuchungen an Aalen in Laboruntersuchungen mit Strassensediment (0,1 kg/l) ergaben Pd-Konzentrationen in der Leber exponierter Aale von $0,18 \pm 0,05$ ng/g. Im Gegensatz dazu findet sich in den Lebern der nicht exponierten Kontrollfische kein Pd [68]. Um die Bedeutung der emittierten Platinmetalle für die Biosphäre einschätzen zu können, wurde die PGE-Akkumulation in Dreikantmuscheln, mit der Anreicherung anderer Schwermetalle verglichen [69, 70, 71]. Der Konzentrationsfaktor im Leitungswasser nahm in der Reihenfolge $\text{Cu} > \text{Zn} > \text{Cd} > \text{Ag} > \text{Pd} >$

Pb > Sb > Fe > Pt > Rh und im huminstoffreichem Wasser Cd > Cu > Zn > Pd > Ag > Pb > Sb > Fe > Rh > Pt ab. Palladium zeigte gegenüber Eisen einen zehnfach höheren Konzentrationsfaktor und übertraf das Anreicherungsvermögen des ehemals Kfz-relevanten Bleis. Durch diese Versuchsreihe konnte nachgewiesen werden, dass Pt, Pd und Rh durch aquatische Organismen aufgenommen und angereichert werden. Pd zeigt die höchste Bioverfügbarkeit gefolgt von Pt und Rh [72]. Zudem wurde die PGE-Verteilung in verschiedenen Geweben von Barben, die mit Parasiten infiziert waren, untersucht.

Zur Risikoabschätzung der PGE-Emissionen für aquatische Systeme wurden ebenfalls Biotests mit den Substanzen PdCl₂ und RhCl₃ an Leuchtbakterien, 24h-Daphnien und Abwasser durchgeführt. In beiden Fällen wirkte Rh minder toxisch, während Pd stärkere toxische Eigenschaften zeigt als Pt(IV). Wesentlich giftiger wirken Pd und Rh auf Makrophyten. Die Bioverfügbarkeit von Pd, Rh im Abwasser und Belebtschlamm wurde anhand der Elimination durch Sorption an Schwebstoffen untersucht. Während Pd durch den Belebtschlamm vollständig eliminiert wird (94 %), ist die Elimination von Rh wesentlich niedriger (<50 %) [73].

Aktuelle Untersuchungen an Kükenembryos, die mit verschiedenen Konzentrationen an Pt-, Pd- und Rh-Lösungen injiziert wurden, weisen neurale Schäden am Gehirn auf. Die Zugabe der PGE-Lösungen erfolgt am 7ten und 14ten Tag der Inkubation und hat einen Einfluss auf den Mechanismus der Blut-Hirn-Schranke [74, 75]. Signifikante Pt-Mengen sind auch in der Leber gemessen worden. Die Versuchsreihe mit 6 Wochen alten Ratten zeigt eine zunehmende DNA-Störung mit steigender PGE-Injektion [76]. Verglichen mit den injizierten Mengen sind die PGE-Emissionen in der Umwelt deutlich niedriger. Jedoch ist eine ansteigende Belastung des Menschen, erstens durch den zunehmenden Verkehr über einen langen Zeitraum und zusätzlich durch die Nahrungskette, vorhanden. Eine Gefährdung des menschlichen Organismus ist nicht ausgeschlossen, weil z.B. die vollständige Entwicklung der Blut-Hirn-Schranke bei Kleinkindern erst mit drei Jahren abgeschlossen ist.

Um das Risiko für die Atemwege durch Platinmetalle abschätzen zu können wurden Luft- und Staubproben analysiert. In den untersuchten Luftstaub-Proben [77, 78], die mit einem Luftfiltrationsgerät auf Glasfaserfilter gesammelt wurden, lagen die Konzentrationen im Bereich 211 bis 1038 µg/kg. Die Korngrößenverteilung in Luftstaub ist für die toxische Abschätzung im menschlichen Einatmungsverhalten wichtig. Der Grobstaub schlägt sich im Nasen-Rachentrakt und der Feinstaub in den Lungen nieder. Der toxische Einfluss der Platinpartikel ist nicht ausreichend untersucht.

Die maximale Arbeitsplatz-Konzentration (MAK-Wert) für Platin beträgt $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Pt-Konzentrationen von $0,015$ bis $0,15 \mu\text{g}/\text{m}^3$ werden als „kritischer bzw. sensibilisierender Bereich“ angesehen [79]. Trotz der Zunahme von Kraftfahrzeugen mit Autokatalysatoren bleibt die Pt-Konzentration in der Luft mit einem durchschnittlichen Wert von $135 \text{ pg}/\text{m}^3$ im Jahr 1998 weit unter diesem kritischen bzw. sensibilisierenden Bereich [80, 81]. Um die Belastung der Verkehrsdichte auf den Menschen aktuell genauer zu erfassen wurden Urinproben von Versuchspersonen aus verkehrsarmen und verkehrsreichen Gegenden in Italien untersucht [82, 83]. Die Studien zeigen, dass bei den PGE-Emissionen aus Abgasen in Städten ein deutlicher Anstieg zu verzeichnen ist. Vergleichsweise werden die PGE-Konzentrationen in der folgenden Tab. 6 aufgeführt.

Tab. 6: PGE-Konz. [pg/m^3] in Rom [84]

	Pt	Rh	Pd	Ir
1998-2000 (Rom)	10,5	2,6	51,4	-
2005 (Rom)	16,5	4,32	171	0,85

Die Edelmetallbelastung und allergische Nebenwirkungen an Menschen wurde direkt an Mitarbeitern bei industrieller Katalysatorherstellung in verschiedenen Abteilungen untersucht. Als Analysenmatrix wurden Urin-, Blut- und Staubproben entnommen. Die Biomonitoring-Daten zeigen, dass in unmittelbarer Nähe PGE-Herstellung ein Einfluss auf den menschlichen Organismus herrscht und mit zunehmender Entfernung abnimmt [85, 86, 87, 88 89].

Der Einfluss des Strassenverkehrs auf die interne Pt-Belastung von Kindern wird von Dunemann untersucht. Die Urinproben, von Kindern aus unterschiedlich verkehrsbelasteten Arealen, werden analysiert. Die Pt-Konzentrationen liegen zwischen $<0,2$ und $5,6 \text{ ng}/\text{L}$, das 95. Perzentil bei $2,2 \text{ ng}/\text{L}$ [90]. Bei der Analyse der Urinproben von 30 Kindern in Rom sind Pt-Konzentrationen $<1 \text{ ng}/\text{L}$ und Pd-, Rh-Anteile von $10 \text{ ng}/\text{L}$ festgestellt worden [91, 92, 93, 94].

Platin ist in der Medizin von enormer Bedeutung. Cis-dichloro-diammin-Pt(III)) wird z.B. in der Chemotherapie von Hodentumoren eingesetzt. Obwohl die Substanz mutagen und karzinogen ist sprechen Heilungsquoten über 90 % für sich. Eine andere Variante in der Krebstherapie ist der Einsatz von radioaktivem ^{103}Pd als permanente Strahlungsquelle in der Brachytherapie bei lokalem Prostatakarzinom [95]. Bei der Handhabung dieser Verbindungen sind deshalb besondere Vorsichtsmassnahmen erforderlich. Die Veränderung der Pt-Konzentration im menschlichen Körper wurde in einer mehrjährigen Studie festgehalten. Die

Untersuchung der Platinausscheidungen im Urin des Klinikpersonals, die Umgang mit Platinverbindungen haben, ergab 9,3 ng/g Kreatinin am Anfang und 14,2 ng/g Kreatinin am Ende der Woche [96]. Die Pt-Werte der Patienten im Urin ergaben nach einer Therapie 40mal höhere Konzentrationen als die Normalgehalte [97]. Die Gewebeprobe von einem Patienten der 181 Tage nach cis-Platin-Vergabe verstarb zeigten erhöhte Pt-Konzentrationen, 25 ng/l im Blut und 2050 ng/l in der Leber [98].

Legt man für die Risikoabschätzung die Literaturdaten zugrunde, ist eine starke Zunahme der PGE-Konzentrationen durch die Autoanalysatoren in den letzten Jahren zu beobachten und kann in der Zukunft ein unvorhersehbares Problem für Mensch und Umwelt werden. Vor allem in Gebieten mit starkem Strassenverkehr ist eine erhöhte Aufnahme zu beobachten. Die Untersuchungen an verschiedenen Graskulturen zeigen die Belastung an der Vegetation und damit auch auf Tiere, insbesondere auf landwirtschaftliche Nutztiere. Dadurch erfolgt eine indirekte Belastung des Menschen über die Nahrungskette.

Die ersten Versuchsreihen an Kükenembryonen und Ratten zeigen eine Aufnahme der gelösten PGE in inneren Organen und führen laut Z.E. Gagnon zu einer Veränderung der DNA-Struktur. Die Bioverfügbarkeit von Platinverbindungen und deren Auswirkungen auf den Menschen müssen intensiver erforscht werden. Ein grosses Problem stellt die PGE-Emission aus Krankenhausabwässern dar. Die verstärkt in gelöster Form vorliegenden PGE können leichter in der Umwelt reagieren. Aufgrund der Verwendung der Edelmetalle als Wirkstoffe gelangen diese zusätzlich über Abwasser und Müll in die Umwelt und somit in den Wasserkreislauf [99, 100, 101, 102]. Es bedarf einer Langzeitstudie um das Verhalten einzelner Stoffe in der Umwelt unter natürlichen Bedingungen herauszubekommen und eine Aussage über die Toxizität zu machen.

2 Aufgabenstellung

Ziel dieser Arbeit war es, ein Verfahren zur Bestimmung von PGE-Konzentrationen (Pt, Pd, Rh, Ir) in Klärschlamm im $\mu\text{g/kg}$ -Bereich zu entwickeln. Das Verfahren sollte so konzipiert sein, dass es leicht nachvollziehbar und durchführbar ist. Die wichtigsten Kriterien, die erfüllt werden sollen, sind die einfache Handhabung bei minimalen systematischen Fehlern. Dazu soll der Vergleich verschiedener, bereits bekannter Untersuchungsmethoden herangezogen werden. Die hierbei untersuchten Proben sind Klärschlamm- und andere Feststoffproben.

Die Probenvorbereitung ist ein wesentlicher Bestandteil der Spurenanalytik. Dabei ist die Homogenisierung der Klärschlammprobe der wichtigste Schritt, um Homogenität der Probe zu überprüfen. Die Haupt- und Nebenbestandteile der Probe sind mittels verschiedener Analysemethoden (RFA, ICP-AES) für Feststoffe und Lösungen zu bestimmen.

Der Einfluss der Veraschung der Probe, zum einen zur Entfernung des Kohlenstoffanteils und zum anderen zur Anreicherung der zu bestimmenden Analyten sind zu untersuchen. Die Untersuchung der Analyt-Verluste sind durch den Gehaltsvergleich der Rohdaten der veraschten und unveraschten Proben nach unterschiedlichen Aufschlussverfahren (Königswasseraufschluss nach DIN-Norm, Mikrowellen-Technik) zu analysieren. Ziel der Untersuchungen ist es, die verschiedenen Aufschlussverfahren mit den geeigneten Analysemethoden zu kombinieren und zu optimieren.

Durch Anwendung von mathematischen Korrekturen sind die auftretenden Interferenzen der ICP-MS-Messungen zur Optimierung des Gesamtsystems zu verbessern.

Durch Anreicherung der Probe wird die Matrix eliminiert. Dabei sollen Komplexbildner und Tellur zur Anreicherung der Platinmetalle eingesetzt werden.

Durch zertifizierte geologische Proben, mit PGE-Konzentrationen im Bereich von $\mu\text{g/kg}$ bis mg/kg , soll das Verfahren auf Anwendbarkeit überprüft werden. Zuletzt wird die entwickelte Methode bei verschiedenen Feststoffproben (Boden, Staub, Klärschlamm) angewandt.

3 Stand der Technik der PGE-Analyse von Feststoffproben

Zur Bestimmung von PGE in Feststoffproben stehen verschiedene Analysenverfahren zur Verfügung, die sich aus der Kombination eines Anreicherungsverfahrens und eines Bestimmungsverfahrens ergeben. Die Wahl des Analysenverfahrens ist abhängig von der PGE-Konzentration in der Probe, ob die Edelmetalle als Spuren- oder Ultraspuranteil bestimmt werden sollen. Die Matrix der Probe spielt ebenfalls eine grosse Rolle. Das Verfahren muss der Zusammensetzung der Klärschlamm-, Sediment-, Boden-, Staubproben oder der Zusammensetzung von geologischen Proben angepasst werden. Säure-, Mikrowellen- und Hochdruckaufschlüsse sowie Fire-Assay mit nachgeschalteter, spektrometrischer oder elektrochemischer Bestimmung werden angewandt. Eine Übersicht über verwendete Methoden wird in Abb. 4 dargestellt.

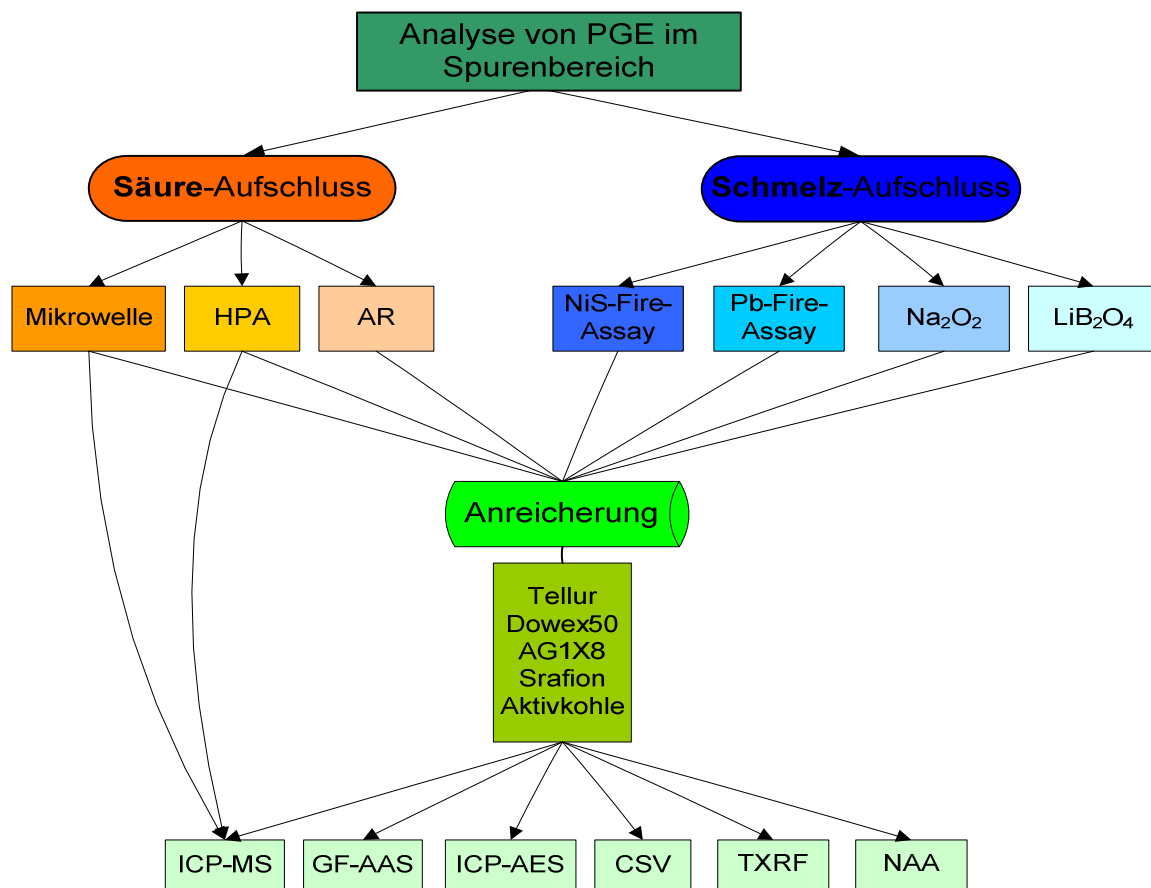


Abb. 4: Übersicht über verwendete Analysenverfahren.

(HPA: High Pressure Acid dissolution, AR: Aqua Regia (Königwasseraufschluss), ICP-MS: Induktiv gekoppeltes Plasma-Massenspektrometrie, GF-AAS: Graphitrohr-Atomabsorptions-spektrometrie, ICP-AES: Induktiv gekoppeltes Plasma-Atomemissionsspektrometrie, CSV: Cathodic Stripping Voltammetrie, TXRF: Total-Reflexions-Röntgenfluoreszenzanalyse, NAA: Neutronenaktivierungsanalyse)

Die Adsorptiv-Voltammetrie ist zur Zeit die nachweisstärkste Methode (Nachweisgrenze $NWG < 0,01 \text{ pg/ml}$) in der Platinanalytik. Sie erfordert wegen ihrer Störanfälligkeit eine äusserst sorgfältige Probenvorbereitung [103]. Sie ist der ICP-MS im routinemässigen Einsatz vor allem bei grossen Probenzahlen und Multielementanalysen unterlegen. Als Referenzverfahren zur Kontrolle anderer Verfahren sind CSV und NAA unverzichtbar. Die Neutronenaktivierungsanalyse (NAA) nach radioaktiver Abtrennung mit der Nachweisgrenze im ppt-Bereich liefert zuverlässige Ergebnisse, ist jedoch als Routinemethode wegen des hohen Aufwands zur Serienanalyse ebenfalls nicht geeignet. In Tab. 7 werden einige der in der Literatur beschriebenen Analysenverfahren aufgeführt.

Tab. 7: Zusammenstellung von Analysenverfahren zur Bestimmung von PGE

Probe	Aufschluss	Anreicherung	Bestimmung	NWG
Umweltproben, Urin [104, 105]	Ameisensäure zur Reduktion von Hg	Hg	TXRF	Pd 5ng/L [97]
Umweltproben Straßenstaub, geologische Proben [106,107,108,109]	HPA MW	Dowex 1-X8, MSIVA	ICP-MS HF-ICP-MS[110]	Pd 0,075ng/g Pt 0,15ng/g Ir 0,015ng/g Pd 0,15ng/g Pt 0,77ng/g Ir 0,12ng/g
Strassenstaub [111]	AR	Dowex 1-X10, MSIVA	ICP-AES	Pt(214)15µg/L Pd(340)19µg/L
organische PGE-Verb.[112]		SEC, HPLC	ICP-MS	
Pflanzen [113]	HPA		CSV	Pt, Rh 2ng/L
Boden, Staub, Schlamm [4]	Fire-assay AR	NiS Dithiozone	GF-AAS GF-AAS [114]	Pt: 1, Pd: 0,2 ng/g
Sedimente Farago Schäfer9698	Fire-assay	Pb	ICP-MS ETV-ICP-MS	Pd 0,5ng/g Pt 0,1ng/g
geologische Proben [115] Tunnelstaub	HPA AR	Dowex50W-X8 18-crown-6	ICP-MS ETAAS[116]	Pd 0,63ng/g Pt 0,14ng/g Rh 0,054ng/g Ir 0,021ng/g
geologischeProben [117,118,119]	Fire-assay	NiS, Bio-Rad 1X8	ICP-MS	
Luftstaub[120]	HNO ₃	DEBT	GF-AAS ETV-LAFS	Pd 1µg/L Pd 0,1µg/L
Minerale [121]	NaCl	Chlorierung	ICP-MS	Pt 0,28ng/g Rh 0,06ng/g
Benzin, Pflanzen [122,123]	HNO ₃	DEBT	NAA	Pd 3,4ng/L
Luftstaub [124] Strassenstaub	MW	Te	ICP-MS	Pt, Pd, Rh 0,3;0,6;0,8pg/m ³ 1; 1; 0,4ng/g
geologische Proben [125]	Na ₂ O ₂	Te	ICP-MS	Pd 0,0071ng/g Pt 0,0092ng/g Rh 0,0013ng/g Ir 0,0014ng/g

SEC: Größenausschlusschromatographie

3.1 Aufschlussverfahren

Für die in dieser Arbeit verwendeten Verfahren (ICP-MS, GF-AAS) zur Bestimmung der PGE sind Proben in wässriger Form notwendig, d.h. die Feststoffe müssen einem Aufschluss unterzogen werden, um sie in Lösung zu bringen. Mit Hilfe eines Aufschlusses wird die gesamte Probe gelöst und sämtliche Elemente werden der Analyse zugänglich gemacht. Der vollständige Aufschluss dient der Zerstörung der Matrix und sollte zum grössten Teil rückstandsfrei, zerstäubbar und pipettierbar sein. Ein verbleibender unlöslicher Probenrückstand, der oft durch Filtration getrennt wird, deutet auf einen unvollständigen Aufschluss hin und ist mit möglichen Verlusten des Analyten verbunden.

Bei der Klärschlammprobe handelt es sich um ein komplex zusammengesetztes Material. Es besteht sowohl aus organischen Substanzen (aus dem Klärprozess) als auch aus anorganischem Silikatanteil (Staub, Boden). Damit die PGE in Schlamm-, Boden- sowie den geologischen Feststoffproben optimal in Lösung gebracht werden können, werden verschiedene Aufschlussverfahren (offener Aufschluss, Mikrowellenaufschluss, Schmelzaufschluss) angewandt (s. Kap. 4.5-4.7).

Ein Aufschlussverfahren, das für den niedrigen Konzentrationsbereich der PGE entwickelt werden soll, muss die Bedingung erfüllen, den organischen- und silikatischen Anteil vollständig aufzulösen. Zur Bewertung der Eignung des Verfahrens werden neben Vollständigkeit des Aufschlusses auch der Zeitaufwand, die Durchführbarkeit (Handhabbarkeit) und primär die Resultate der Analyse herangezogen. Im Folgenden werden Königswasser-, Mikrowellen- und Schmelzaufschluss mit Vor- und Nachteilen näher beschrieben.

3.1.1 Königswasseraufschluss

Der Königswasseraufschluss nach DIN ISO 1466 (S7a) wird zur Bestimmung der säurelöslichen PGE in Feststoffproben angewandt [126]. Das Verfahren ist grundsätzlich geeignet zum Aufschluss von Schlämmen, Sedimenten und anderen Feststoffproben. Beim Königswasseraufschluss handelt es sich um keinen Totalaufschluss, die silikatischen Anteile werden nicht erfasst.

Nach vorgeschaltetem Trocknungsschritt der Proben im Trockenschrank bis zur Massenkonstanz [127], um den Anteil Feststoff in der Probe zu erfassen, werden die Proben unter Rückfluss mit Königswasser ($\text{HNO}_3\text{:HCl}$; Verhältnis 1:3) gekocht. Dabei werden die PGE aus dem Feststoff extrahiert und befinden sich nach Abschluss des Aufschlusses im

Königswasser [128]. Nach Vereinigen der Lösung aus dem Absorptionsgefäß mit der Probe, erfolgt durch Filtration die Trennung des Rückstandes von der Lösung. Anschliessend werden die Probelösungen mit spektrometrischen Verfahren (ICP-MS) analysiert.

Beim Säureaufschluss unterschiedlicher Proben mit verschiedener Matrixzusammensetzung richtet sich der Aufschluss nach der am schwierigsten oxidierbaren Komponente. Die Vollständigkeit des Aufschlusses wird durch das im Verfahren erreichbare Oxidationspotential der Aufschlussreagenzien erreicht. Hohe Oxidationspotentiale können durch den Einsatz von stark oxidierbaren Säuren oder Säuregemischen und zusätzlicher Temperaturzufuhr erreicht werden. Das erreichbare Potential wird im offenen System durch niedrigen Siedepunkt (Sdp. von HNO_3 liegt bei $121,8^\circ\text{C}$) der Säure begrenzt. Temperaturen über dem Siedepunkt werden in geschlossenen Systemen erreicht. In Tab. 8 sind die Oxidationspotentiale und Siedepunkte einiger Säuren aufgeführt. Die Zugabe von Salzsäure zu Salpetersäure steigert die oxidierende Wirkung durch Entwicklung von aktivem Chlor und Nitrosylchlorid ($\text{HNO}_3 + 3\text{HCl} \rightarrow \text{NOCl} + 2\text{Cl} + 2\text{H}_2\text{O}$). Perchlorsäure mit dem höchsten Oxidationspotential kann bei Proben mit stark organischem Anteil aufgrund der zu erwartenden explosiven Reaktionen nicht verwendet werden [129]

Tab. 8: Oxidationspotentiale (E_0) und Siedepunkte von Aufschlussreagenzien [129].

Säure	HNO_3	H_2O_2	HClO_4
Siedepunkt [$^\circ\text{C}$]	121,8	150	203
Konz. [%]	69	37	73
E_0 [V]	+0,96	+1,76	+1,38

Der Königswasseraufschluss ermöglicht eine schnelle und kostengünstige Analyse, ist jedoch nur bedingt zur PGE-Bestimmung in Feststoffproben geeignet. Das Verfahren ist stark von der Probenbeschaffenheit abhängig. Hinzu kommt, dass die Probe nicht vollständig aufgelöst wird. Es bleibt ein Rückstand, der auch zu untersuchen ist. Im allgemeinen wird der ungelöste Anteil mit einem Schmelzverfahren aufgeschlossen, um einen vollständigen Aufschluss der gesamten Probe zu gewährleisten. Die in der Literatur berichteten Wiederfindungsraten vom zertifizierten Ni-Erz (SARM7) nach dem Königswasser-Aufschluss und ICP-MS-Messung betragen: Pt 42%, Pd 89%, Rh 89% und Ir 33%. Beim Chromiterz (CHR-Pt+, CHR-Bkg) liegen die Wiederfindungsraten bei Pt (23%, 101%), Pd (106%, 75%), Rh (18%, 67%) und Ir (2%, 21%). Nachteilig für das Verfahren ist auch die lange Aufschlussdauer. Das Verfahren ist als Vorversuch oder zur Durchführung eines Schnelltests anwendbar [130].

3.1.2 Mikrowellenaufschluss

In geschlossenen Systemen können unter Druck Temperaturen über dem Siedepunkt erreicht werden. Durch gasförmige Reaktionsprodukte wie NO_2 , H_2O und CO_2 wird nach kurzer Reaktionszeit ein erhöhter Druck aufgebaut. Der Einsatz robuster Probengefäße ermöglicht Aufschlüsse bei hohen Temperaturen und hohem Druck und steigert die Vollständigkeit des Aufschlusses. Die Erwärmung des Systems kann über einen Heizblock oder in einem Mikrowellenofen erfolgen. Beim Heizblock wird die Wärme über die Behälterwand übertragen. Bei dem mikrowellengestützten Aufschluss erfolgt dagegen eine direkte Übertragung der Energie auf das Lösungsmittel und die Probe, was eine starke Verkürzung der Aufheizzeit zur Folge hat, weil die Übergangsverluste an den Gefäßwänden weg fallen.

Die Vorteile der Mikrowellentechnik liegen darin, dass der Aufschluss in einem geschlossenen Behälter abläuft und damit keine giftigen sowie gefährlichen Dämpfe freigesetzt werden. Ein Hauptargument des geschlossenen Systems ist vor allem die Bestimmung flüchtiger Analysen die beim Aufschluss entstehen. Dadurch wird die Wiederfindungsrate erhöht. Eine Reduzierung der Reaktionszeit wird durch das schnelle Aufheizen und Abkühlen erzielt. Die Minderung des Reagenzverbrauchs, die Behebung der Verlustmöglichkeit und die Verringerung der Kontaminationsgefahr sprechen für ein effizientes Verfahren. Um den Eintrag von Kontaminationen durch die Probengefäßmaterialien zu vermeiden wird nach dem Mikrowellenaufschluss die Aufschlusslösung in der Mikrowelle eingeeengt.

Bei Proben mit einem erhöhten organischen Anteil, z.B. die unbehandelte Klärschlammprobe, wirken sich starke CO_2 -Entwicklungen negativ aus. Bei unbekannten Proben sollte die Reaktion im Aufschlussgefäß beobachtet und geringe Probeneinwaage eingesetzt werden. Der dabei entstehende Druck wird durch die Behältertechnik sowie Mess- und Regeltechnik ausgeglichen. Dies limitiert jedoch die Probenmenge. Das entscheidende Kriterium für den Mikrowellenaufschluss ist nicht der Druck, der durch die Zersetzung von Kohlenwasserstoffen zu CO_2 und H_2O entsteht, sondern die Temperatur, bei der die Säuren die Auflösung der Probe bewirken. Die Probeneinwaage und damit die Säuremenge werden ebenfalls durch das Volumen der Aufschlussbehälter begrenzt. Die direkte Bestimmung von Analyten im Spurenbereich wird aufgrund der geringen Probeneinwaage erschwert.

Zur Ultraspurenbestimmung von PGE wird die voltametrische Bestimmung nach einem Hochdruckaufschluss (HPA) mit verschiedenen Säuren und Temperaturen angewandt.

Umweltproben werden nach vorgeschalteter HPA und anschliessendem Mikrowellenaufschluss vorbereitet.

3.2 Anreicherungsverfahren

Aufgrund der niedrigen Konzentrationen der PGE in den vorliegenden Feststoffproben ist eine direkte Analyse nicht möglich. Es stehen zwei prinzipielle Möglichkeiten zur Anreicherung zur Verfügung. Eine vielfach angewandte Methode ist die Dokimasie, bei der der Aufschluss der Probe und die Anreicherung in einem Kollektormaterial gemeinsam in einem thermischen Prozess ablaufen. Ein anderer Weg verläuft über die Lösung der Probe mit verschiedenen Lösungsprozessen und anschließende Anreicherung an Adsorbentien, reaktiven Komplexbildnern oder durch Mitfällung.

3.2.1 Dokimasie

Dokimasie ist eine der ältesten Analysenmethoden und wird seit etwa 4500 Jahren zur Bestimmung von PGE und Gold angewendet [131, 132]. Die Methode der Dokimasie beruht auf der Anreicherung der PGE aus einer sich abkühlenden Schmelze in einem Kollektormaterial und ermöglicht eine Abtrennung der Elemente von ihrer Ursprungsmatrix. Durch hohe Probeneinwaagen können grosse Anreicherungsfaktoren erzielt werden und die angereicherten Proben können mit verschiedenen Bestimmungsmethoden analysiert werden. Zur Analyse der Platinmetalle im Spurenbereich in Feststoffproben werden NiS und Pb als Kollektormaterial benutzt mit anschließender Messung mit verschiedenen Verfahren.

NiS-Fire-Assay

Die Anwendung der NiS-Dokimasie zur PGE-Analyse wurde erstmals von Robert beschrieben [133]. Seither wurden bei dieser Methode Flussmittel, Kollektor und Schmelztemperatur von zahlreichen Anwendern modifiziert [134,135,136,137,138,139,140,141,142]. Zur Durchführung der Anreicherung wird die Probe im allgemeinen auf eine Korngröße $<0,063$ mm gemahlen. In Abhängigkeit von den zu analysierenden Proben und nach den zu erwartenden PGE-Konzentrationen wird eine Flussmittelmischung aus Soda, Borax, Calciumfluorid, Quarzsand und Lithiumtetraborat sowie ein Gemisch aus Nickelpulver und Schwefel, das als Sammler für die PGE dient, vorbereitet. Die gemischten und homogenisierten Schmelzkomponenten werden in einem Schamotte-Tiegel bei einer Temperatur von 1000°C im Schmelzofen geschmolzen. Nach 30 Minuten wird die Temperatur auf 1160°C erhöht und eine Stunde konstant gehalten. Anschließend werden die Tiegel aus dem Ofen entnommen und abgekühlt. Beim Abkühlen trennt sich die Schmelze in eine silikatische Schlacke und in einen am Boden des

Schamottetiegel befindlichen NiS-Regulus mit den angereicherten Edelmetallen. Durch Zerschlagen der Tiegel wird der sulfidische Regulus von der silikatischen Schlacke getrennt. Der grob zerkleinerte Regulus wird mit konzentrierter HCl übergossen und auf einer Heizplatte bei konstanter Temperatur von 90°C gehalten. Der Lösevorgang ist in der Regel nach 16 Stunden beendet, wenn keine Schwefelwasserstoff-Entwicklung mehr zu erkennen ist. Der Rückstand mit den Edelmetallen wird über einen Teflonfilter (Porengröße 0,2 µm) abfiltriert und gut ausgewaschen. Nach mehrmaliger Aufnahme und Einengen mit konz. HCl und H₂O₂ wird der Rückstand gelöst. Der schematische Ablauf des Verfahrens wird in Abb. 5 aufgeführt [Zereini].

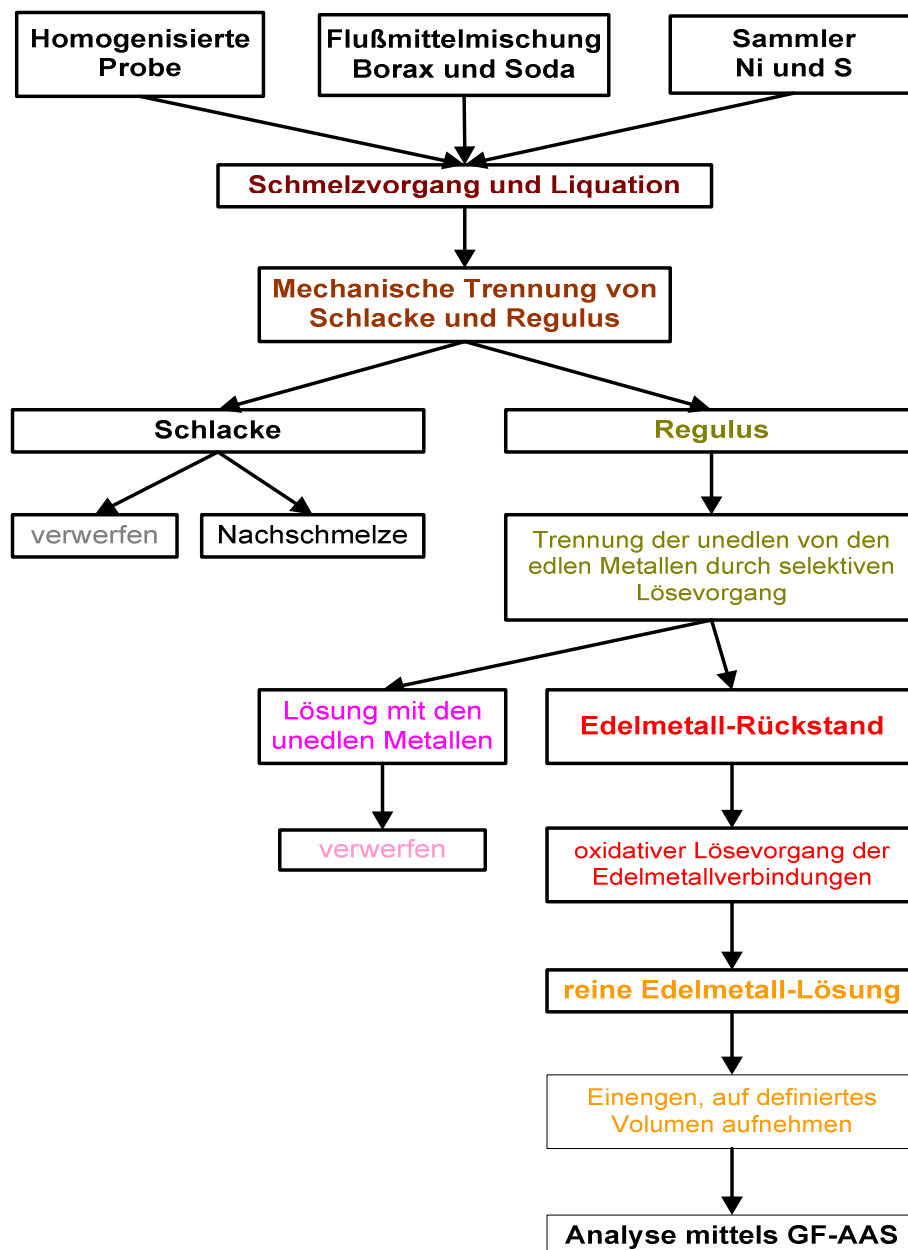


Abb. 5: Schematische Darstellung des Analysenverfahrens zur NiS-Dokimasie [Zereini].

Die Wiederfindungsraten der PGE in verschiedenen Referenzmaterialien (a=SARM7; b=CHR-Pt+; c=CHR-Bkg) nach der Dokimasie und ICP-MS-Messung liegen bei Pt (a-102%; b-107%; c-94%), Pd (a-100%; b-102%; c-78%), Rh (a-100%; b-100%; c-96%) und Ir (a-106%; b-101; c-103%). Bei Einsatz von Boden- oder Klärschlammproben muss das Verfahren auf die spezielle Probe eingestellt werden. Die Zusammensetzung der Flussmittelmischung und Sammler werden entsprechend der Probenmatrix optimiert. Aufgrund der niedrigeren Elementkonzentrationen verschlechtern sich hierbei die Wiederfindungsraten.

Die Analyse von geologischen Proben unter Anwendung der NiS-Dokimasie zeigt deutlich niedrigere Wiederfindungsraten (60-77%). Das Verfahren ist zeit- und kostenaufwendig und erfordert praktische Erfahrungen bei der Durchführung der einzelnen Schritte [143]. Trotz des verstärkten Einsatzes zum Aufschluss von geologischen Proben, treten bei der Anreicherung der PGE aufgrund der Vielfalt des Materials Probleme auf (z.B. Chromiterze), die durch Anpassungen der Vorschrift berücksichtigt werden müssen.

Pb-Dokimasie

Beim Pb-Fire-Assay wird die gemahlene Probe mit Bleioxid und der Flussmittelmischung, bestehend aus Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Natriumtetraborat, Kaliumhydrogentartrat und Quarzsand, in einem Tiegel vermengt. Die Mischung wird für eine Stunde bei 1100°C geschmolzen, wobei Bleioxid zu elementarem Blei reduziert wird. Die Platinmetalle werden durch das flüssige Blei extrahiert. Nach Abkühlen der Schmelze werden der Blei-Regulus und die Schlacke voneinander getrennt. Bei 960°C wird das Blei oxidiert und in einem porösen Tiegel aus Magnesit (Kupille) als Bleioxid adsorbiert. Der feste Rückstand, das Gesamtmetallkorn, wird mechanisch zerkleinert und in Königswasser aufgelöst.

Die Untersuchung von geologischen Materialien (Gesteins-, Boden-, Sediment-, sowie Humusproben), die mit Hilfe der Pb-Dokimasie aufgeschlossen und mit ICP-MS analysiert wurden, ergaben Nachweisgrenzen von 0,1 µg/kg für Pt und 0,5 µg/kg für Pd. Es werden RSD bis zu 42% erzielt [144]. Die RSD ist von der Probenzusammensetzung abhängig. Bei geringer Menge an Probenlösung findet die Probenezuführung durch elektrothermische Verdampfung (ETV-ICP-MS) statt. Im Vergleich zu der Analyse mit Zerstäubung sind keine Unterschiede festzustellen [145, 146].

Die Wiederfindungsraten der PGE von den Referenzmaterialien (a=SARM7; b=CHR-Pt+; c=CHR-Bkg) variieren sehr stark: Pt (a-97%; b-104%; c-69%), Pd (a-97%; b-100%; c-59%), Rh (a-18%; b-92%; c-47%) und Ir (a-4%; b-1%; c-13%). Damit erweist sich die Dokimasie

mit Pb als Kollektor als eine von der Probenart abhängige Methode, die im Spurenbereich mit Fehlern behaftet ist.

3.2.2 Anreicherung durch Mitfällung von Tellur

Die Anreicherung der PGE bei der Mitfällung von Tellur ermöglicht die Analyse von PGE im Spurenbereich. Proben wie Luft- und Strassenstaub sowie geologische Proben mit niedriger Konzentration an PGE werden nach einem Mikrowellenaufschluss oder nach einem Schmelzaufschluss mit Te ausgefällt und spektrometrisch analysiert. Der Schmelzaufschluss hat den Vorteil, dass die gesamte Probe ohne Rückstand aufgeschlossen wird. Bei Aufnahme der Schmelze mit verdünnter Salzsäure liegen die PGE in Form ihrer Chlorokomplexe vor. Nach Reduktion von Te^{4+} zu elementarem Tellur scheiden sich die Platinmetalle auf der Telluroberfläche ab. Die Anwendung der ICP-MS zur Analyse der Lösung erfordert bei Pd eine mathematische Korrektur aufgrund der auftretenden Interferenzen (Kapitel 3.3.2). Am stärksten wirkt sich die Störung auf Pd106 und Pd108 aus, wobei Pd105 unbeeinflusst bleibt und bei Rh103 vernachlässigbar klein ist [147]. Abb. 6 verschafft einen zusammenfassenden Überblick über das zur Untersuchung der Klärschlammprobe herangezogenen Analysenverfahren.

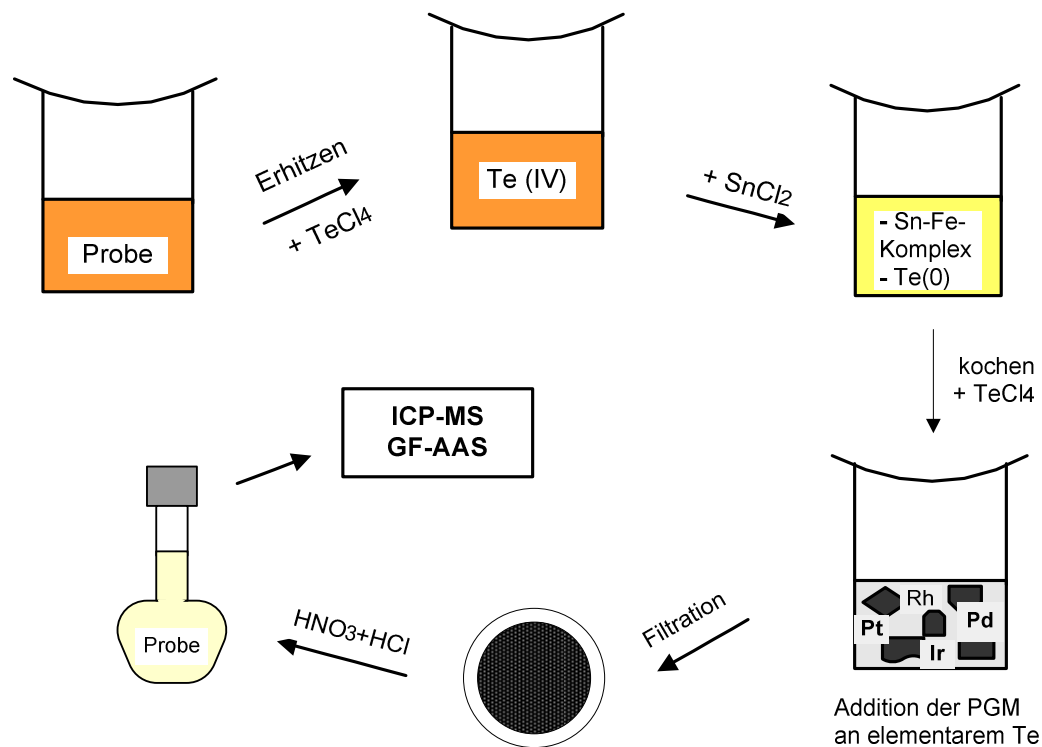


Abb. 6: Schematische Darstellung der Tellur-Fällung

Die Anreicherung der Platingruppenelemente basiert auf der Addition von Pt, Pd, Rh und Ir auf elementarem Tellur. Durch Zugabe von Zinn(II)chlorid wird zum einen Eisen komplexiert und zum anderen das vierwertige Tellur zu schwarzem, flockigen Tellur-Feststoff reduziert. Die Anreicherung der Pt-Metalle erfolgt durch Ablagerung von PGE an die Te-Oberfläche. Die Extraktion setzt sich zusammen aus der Redoxreaktion und der anschliessenden Additionsreaktion der Metalle an elementarem Tellur.

3.2.3 Anreicherung der PGE an Komplexbildnern

Die Anreicherung der Platinmetalle aus aufgeschlossenen Proben werden mit verschiedenen Komplexbildnern durchgeführt. Die häufigsten Ionenaustauscher werden aufgelistet.

Gängige Komplexbildner zur Extraktion der PGE:

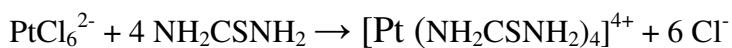
N,N, dialkyl-N`-benzoylthioharnstoffe

Silicagel

DEBT

Platisorb

Beispiel am DEBT [148]:



Der Einsatz von Komplexbildnern ermöglicht durch die Bildung von organischen Komplexen die Verwendung von chromatographischen Verfahren, z.B. HPLC, HPTLC.

3.3 Analysenmethoden

Die zur Untersuchung der Klärschlammproben beschriebenen Analysenmethoden werden in Abb. 7 dargestellt.

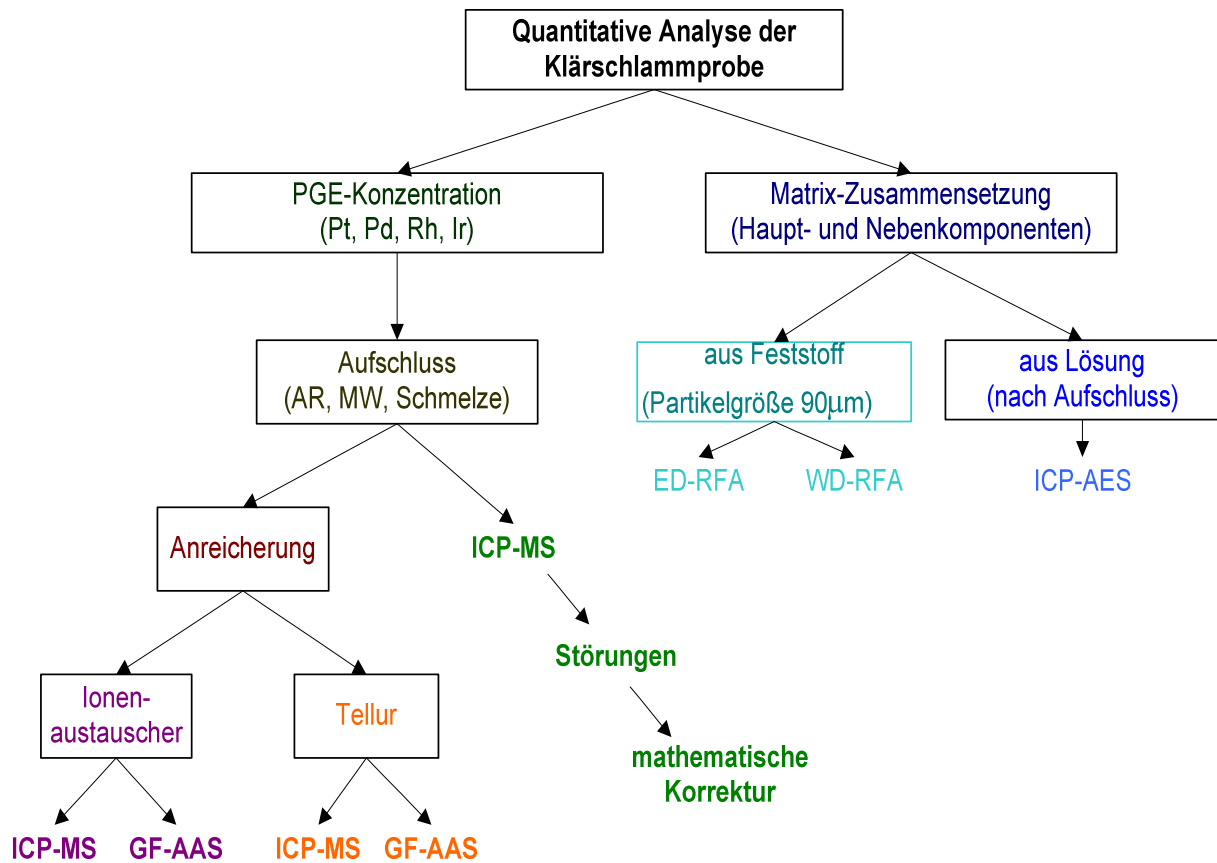


Abb. 7: Schematische Darstellung der Vorgehensweise für die quantitative Analyse.

3.3.1 Atomabsorptionsspektrometrie

Die Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) basiert auf der Absorption von optischer Strahlung mit einer bestimmten Wellenlänge durch freie Atome oder Ionen im Gaszustand. Die optische Strahlung stammt aus einer elementspezifischen Strahlungsquelle, einem EDL oder HKL. Die freien Atome werden aus der Probe durch die Zufuhr von thermischer Energie, z.B. mit Hilfe von Flammen oder elektrisch beheizten Graphitrohr erzeugt. Die Abschwächung der eindringenden Strahlungsleistung lässt sich durch das Gesetz von Lambert-Beer beschreiben.

Gesetz von Lambert-Beer

$$\phi_a = \phi_e \times e^{-\frac{\kappa}{n_a}}$$

$\phi_e(\lambda)$ = eindringende Strahlungsleistung [W]

$\phi_a(\lambda)$ = austretende Strahlungsleistung [W]

$\kappa(\lambda)$ = spektraler Atomabsorptionskoeffizient [cm²]

l = Länge der absorbierenden Schicht [cm]

n_a = Teilchendichte der freien Atome [cm⁻³]

Die Strahlungsquelle

Die Strahlungsquelle ist bei der AAS von enormer Bedeutung, weil das Absorptionsprofil mit einer Halbwertsbreite von wenigen Pikometern sehr schmal ist. Durch Anwendung elementspezifischer Quellen mit linienarmen Emissionsspektren erreicht man die spektrale Auflösung und damit die Selektivität des Verfahren.

Die zylindrische Kathode der HKL besteht aus dem zu analysierenden Element. Durch eine elektrische Gasentladung des Füllgases (Argon) bei vermindertem Druck (Glimmentladung) wird das Kathodenmaterial durch Beschuß mit Argonkationen, die zwischen Anode und Kathode beschleunigt werden, atomisiert und die gebildeten Atome in angeregte Zustände überführt. Zum Schluß erhält man das Emissionsspektrum des Elementes mit Linienbreiten, die schmäler sind als das Absorptionsprofil in der heißeren Atomisierungseinrichtung.

Bei der AAS muß für jedes zu bestimmende Element eine separate Lichtquelle verwendet werden, es handelt im Prinzip um eine Einzelelementmethode. Für Elemente, deren Emissionsspektren keine Interferenzen aufweisen, werden HKL konstruiert, bei denen die Kathode aus einer Mischung mehrerer Elemente besteht. Hierbei werden verschiedene pulverförmige Metalle in bestimmtem Verhältnis gemischt, gepresst und zur Hohlkathode

gesintert. Üblicherweise werden Kombinationslampen mit 2 oder 3 Elementen verwendet, die sich sequentiell bestimmen lassen, ohne dass die Strahlungsquelle gewechselt werden muß. Nachteilig ist es bei Lampen mit 4 oder mehr Elementen, wobei die Strahlungsintensität für die einzelnen Resonanzlinien zum Teil erheblich geringer sind als bei Einzelelement-Lampen. Neben HKL gibt es die elektrodenlosen Entladungslampen (EDL, Electrodeless Discharge Lamp). Hierbei wird das entsprechende Element in einem Hochfrequenzfeld zur Strahlung angeregt. Der Vorteil der EDL gegenüber den konventionellen HKL ist die um Größenordnungen intensivere Strahlung.

Atomisierung und Detektion

Für die Absorption liegt die zu untersuchende Probe in atomarer Form vor. Dies wird durch eine Atomisierungseinheit gewährleistet. Für diese Versuchsreihe wird ein Zeeman-Graphitofen verwendet, der über ein elektrisch geheiztes THGA-System (Transversely Heated Graphite Atomizer) mit longitudinalem Magnetfeld für die Untergrundkorrektur verfügt. Die Vorteile des querbeheizten Graphitofens liegt darin, dass es während des Atomisierungsschrittes eine weitgehend homogene Temperaturverteilung im gesamten Absorptionsvolumen aufweist. Matrix- und Analytkondensation an kühlen Stellen, die in längsbeheizten Graphitöfen auftreten, werden hierdurch vermieden [149, 150]. Das Graphitrohr wird quer zum Messstrahl beheizt und die Ringmagnete sind so angeordnet, daß das Magnetfeld parallel zum Messstrahl ausgerichtet ist. Bei einer Aufspaltung der Elementlinie in die π - und die zwei σ -Komponenten kann hierdurch die π -Komponente nicht mit der spezifischen Emissionslinie wechselwirken und diese absorbieren. Ist das Magnetfeld ausgeschaltet, wird die spezifische und unspezifische Absorption auf der Wellenlänge der Emissionslinie gemessen. Beim Einschalten des Magnetfeldes spaltet sich das Absorptionsprofil in die einzelnen Komponenten auf. Die σ -Komponenten liegen neben der Emissionslinie und es findet keine Absorption statt. Die unspezifische Absorption des Untergrundes wird gemessen. Durch Bildung der Differenz aus den Signalen wird das untergrundkorrigierte Absorptionssignal des Elements ermittelt.

3.3.2 Induktiv gekoppeltes Plasma-Massenspektrometrie (ICP-MS)

Prinzip und Aufbau der ICP-MS

Die induktiv gekoppelte Plasma-Massenspektrometrie (ICP-MS) ermöglicht die schnelle qualitative und quantitative Bestimmung fast aller Elemente [151]. Es werden Elementgehalte im ppt-Bereich ermittelt. Mittels geeigneter Probenzufuhr ins ICP können feste, flüssige und gasförmige Substanzen analysiert werden.

Die Analysenprobe (flüssig oder fest) wird im Probenzufuhrsystem in ein Aerosol überführt und in das Plasma transportiert. Gase können direkt in das ICP eingemischt werden. Im ICP dissoziiert das Aerosol und die darin enthaltenen Elemente werden bei Atmosphärendruck und Temperaturen von $>5000\text{K}$ atomisiert und ionisiert. Für die meisten Elemente ist der Ionisationsgrad unter diesen Bedingungen größer als 90%. Durch die kegelförmigen Lochblenden (Skimmer, Kone) und durch das Einlasssystem (Interface) wird das Gemisch aus Elektronen, Argongas, Argonionen, verschiedenen Molekülionen und Elementionen in das Massenspektrometer eingesogen. Das Interface wirkt als 2-stufige Druckreduktionseinheit, von 1 bar (Plasma) über $2 \cdot 10^{-3}$ bar (Extraktionsstufe) auf ca. $8 \cdot 10^{-9}$ bar (Analysenvakuum). Nach dem Passieren der Ionenoptik werden die Ionen im Quadrupol-Massenseparator nach ihrem Masse zu Ladungsverhältnis (m/z) getrennt und die Anzahl der Ionen am Detektor detektiert.

ICP-MS Interface und Detektion

Es herrscht ein Druckunterschied zwischen dem Plasma, das bei Atmosphärendruck besteht, und dem Massenspektrometer, das im Hochvakuum im Bereich von 10^{-7} mbar betrieben wird. Dieser Übergang wird durch zwei kegelförmige Lochblenden aus Ni oder Pt erreicht, dem sog. Samplerkonus (ca. 1,1 mm Durchmesser), der sich auf der Seite der Fackel befindet und dem Skimmerkonus ca. 0,9 mm Durchmesser, auf der Massenspektrometerseite. Der Druck wird durch stufenweises Absenken vom Plasma (Normaldruck) über den Interface-Bereich (MPa) bis zur ersten Vakuumkammer mit der Ionenoptik (10^{-6} MPa) verringert.

Der Ionenstrahl wird in der Ionenoptik fokussiert. Photonen, die ein Störsignal am Detektor hervorrufen, werden mit Hilfe des Linsensystems vom Ionenstrahl separiert. Der Quadrupol wirkt anschließend als Massenfilter bei dem nur Ionen das System passieren können, die ein bestimmtes Verhältnis Masse zu Ladung (m/z) haben. Das Massenspektrometer besteht aus vier parallel, hyperbolisch angeordneten Metallstäben aus Molybdän. An den Quadrupolstäben wird ein Gleichspannungs- und ein Wechselfeld angelegt. Über die

Frequenz des Wechselfeldes können bei niedriger Amplitude die leichteren, bei hoher Amplitude die schwereren Ionen abgelegt werden. Die Gleichspannung stabilisiert die Flugbahn von schwereren Ionen. Wird das Verhältnis von Wechsel- zu Gleichspannung konstant gehalten, die Amplitude aber variiert, können nur Ionen mit dem jeweiligen Verhältnis Masse zu Ladung auf ihrer Flugbahn konstant gehalten werden. Die Ionen die den Masseseparator durchlaufen haben, erreichen schliesslich den Detektor.

Störungen durch Interferenzen am ICP-MS

Es treten Störungen durch spektrale und nicht-spektrale Interferenzen auf. Die nicht-spektralen Interferenzen entstehen durch Änderungen der Analytenempfindlichkeit mit Änderung der Probenzusammensetzung. Die Ursache dafür kann z.B. in Variation der Probenezufuhr, der Ionisierungsbedingungen im ICP oder Ablagerungen im Interface liegen. Durch interne Standardisierung können diese Effekte kompensiert werden.

Spektrale Interferenzen treten in verschiedenen Arten auf. Neben isobaren Störungen, d.h. Überlagerung verschiedener Isotope der gleichen Masse (Pd104 und Ru104), treten sehr häufig Interferenzen durch die Bildung von Molekülionen auf. Diese werden in der Regel von jedem Element gebildet, treten allerdings erst signifikant auf, wenn das Element in sehr hoher Konzentration vorliegt. Je nach Anregungsbedingungen kann es zur Bildung von Oxid- und Hydroxidionen kommen. Vor allem vom Argongas selbst gebildete Argondimere, -hydride, -nitride und -oxide (Ar^{2+} , ArH^+ , Ar_2H^+ , ArN^+ , ArO^+) können auftreten [152]. Auch zweifach geladene Ionen treten auf, wenn das betreffende Element eine niedrige zweite Ionisierungsenergie hat. Die Bildungsraten einiger Interferenzen sind in Tab. 9 aufgeführt.

Neben diesen direkten Überlagerungen können auch sehr hohe Signalintensitäten das Nachbarnuklid des zu messenden Isotops stören, wenn die Breite des Peaks größer als 1 amu wird. Eine Auflistung möglicher Interferenzen ist in Tab. 10 dargestellt. Zur Auflösung spektraler Überlagerungen reicht das Auflösungsvermögen der kommerziellen Sektorfeld-ICP-MS-Geräte von $R=m/\Delta m \approx 10000$ nicht aus.

In vielen Fällen können die Störungen mit mathematischen Korrekturen berücksichtigt werden. Bei matrixspezifischen Interferenzen jedoch können die Korrekturen mit erheblichen Fehlern behaftet sein, da die Intensität der Molekülionen nicht reproduzierbar ist, jedoch die zur Korrektur benutzten Signale eindeutig, d.h. interferenzfrei bestimmt werden müssen. Ob die spektrale Interferenz relevant ist, hängt von dem Signalverhältnis zwischen dem Analyt- und Störisotop ab.

Auswahl der zu bestimmenden Isotope

Für die Auswahl der zu bestimmenden Isotope werden die Isotopenhäufigkeiten als Hauptkriterium herangezogen um die beste Empfindlichkeit zu erreichen. Bei bekannten Interferenzen für ein Isotop empfiehlt es sich, wenn möglich, ein anderes Isotop des Elementes zu verwenden. Um mögliche Störungen eines Isotops herauszubekommen, vor allem wenn die Matrix der Probe nicht bekannt ist, sollten mehrere Isotope eines Elementes bestimmt werden. Ausgehend von diesen Kriterien werden die folgenden Isotope zur Bestimmung herangezogen. Eine detaillierte Auflistung der möglichen Interferenzen wird im Anhang aufgeführt.

Tab. 9: Mögliche Interferenzen der Isotope von Pt, Pd, Rh und Ir [153, 154]

Element	Isotop	Natürliches Vorkommen	Interferenzen
Pd	105	22,3	$^{89}\text{Y}^{16}\text{O}$, $^{40}\text{Ar}^{65}\text{Cu}$, $^{88}\text{Sr}^{16}\text{OH}$
	106	27,3	^{106}Cd , $^{90}\text{Zr}^{16}\text{O}$, $^{40}\text{Ar}^{66}\text{Zn}$, $^{89}\text{Y}^{16}\text{OH}$
	108	27	^{108}Cd , $^{92}\text{Zr}^{16}\text{O}$, $^{40}\text{Ar}^{68}\text{Zn}$, $^{92}\text{Mo}^{16}\text{O}$
Pt	194	32,9	$^{178}\text{Hf}^{16}\text{O}$
	195	33	$^{179}\text{Hf}^{16}\text{O}$
	196	33	$^{180}\text{Hf}^{16}\text{O}$
Rh	103	100	$^{40}\text{Ar}^{63}\text{Cu}$, $^{87}\text{Rb}^{16}\text{O}$, $^{87}\text{Sr}^{16}\text{O}$, $^{206}\text{Pb}^{2+}$
Ir	191	37,3	$^{175}\text{Lu}^{16}\text{O}$
	193	62,7	$^{177}\text{Hf}^{16}\text{O}$

Tab. 10: Mindestauflösungen für ausgewählte Interferenzen [153, 154]

Element	Isotop	Interferenz	Mindest-Auflösung	Bildungsrate (%)
Pd	105	$^{40}\text{Ar}^{65}\text{Cu}$	7055	0,0005
	106	^{106}Cd	35467	-
	106	$^{40}\text{Ar}^{66}\text{Zn}$	7060	0,001
	106	$^{90}\text{Zr}^{16}\text{O}$	27492	1,0
	108	^{108}Cd	369534	-
	108	$^{92}\text{Zr}^{16}\text{O}$	27386	1,0
Pt	194	$^{178}\text{Hf}^{16}\text{O}$	-	0,4
	195	$^{179}\text{Hf}^{16}\text{O}$	-	0,4
	196	$^{180}\text{Hf}^{16}\text{O}$	-	0,4
Rh	103	$^{206}\text{Pb}^{2+}$	1260	0,1
	103	$^{40}\text{Ar}^{63}\text{Cu}$	7623	0,0005
	103	$^{87}\text{Sr}^{16}\text{O}$	60532	0,1

3.3.3 Mathematische Korrektur der Interferenzen

Es besteht die Möglichkeit, auftretende Interferenzen mathematisch zu korrigieren. Hierzu werden die Isotope der störenden Elemente neben den zu messenden Analyten bestimmt und ein Korrekturfaktor aus dem Verhältnis der beiden Isotope erstellt. Durch quasi-simultane Messung der Störelemente werden mögliche Interferenzen kontrolliert und gegebenenfalls korrigiert, sofern die spektralen Interferenzen nicht um Größenordnungen höhere Signale liefern als die Analyte.

Die Bestimmung der Korrekturfaktoren der interferierenden Oxide und Argide bei den einzelnen Massen von Palladium wird im Folgenden aufgeführt. Im Rahmen dieser Arbeit werden Korrekturen bei Pd und Rh durchgeführt. Aufgrund der niedrigen Hafnium-Konzentrationen in der Probe spielen die spektralen Interferenzen durch Hf bei der Pt-Bestimmung keine Rolle.

Korrektur bei ^{105}Pd

Störmassen: $^{89}\text{Y}^{16}\text{O}$, $^{88}\text{Sr}^{16}\text{O}^1\text{H}$, $^{40}\text{Ar}^{65}\text{Cu}$

Korrekturansatz: $^{105}\text{Pd} = M_{105} - ^{89}\text{Y}^{16}\text{O} - ^{88}\text{Sr}^{16}\text{O}^1\text{H} - ^{40}\text{Ar}^{65}\text{Cu}$

M=Masse

Faktorberechnung:

$^{89}\text{Y}^{16}\text{O}$ -Korrektur: mit einer Y-Lösung die Zählraten bei M105 und M89 bestimmen

$$F1 = M_{105}/M_{89} = ^{89}\text{Y}^{16}\text{O}/^{89}\text{Y}$$

$^{88}\text{Sr}^{16}\text{O}^1\text{H}$ -Korrektur: mit einer Sr-Lösung die Zählraten bei M105 und M88 bestimmen

$$F2 = M_{105}/M_{88} = ^{88}\text{Sr}^{16}\text{O}^1\text{H}/^{88}\text{Y}$$

$^{40}\text{Ar}^{65}\text{Cu}$ -Korrektur: mit einer Cu-Lösung die Zählraten bei M105 und M65 bestimmen

$$F3 = M_{105}/M_{63} = ^{40}\text{Ar}^{65}\text{Cu}/^{65}\text{Cu}$$

^{105}Pd -Ergebnis:

$$^{105}\text{Pd} = M_{105} - F1 \cdot M_{89} - F2 \cdot M_{88} - F3 \cdot M_{65}$$

Korrektur bei ^{106}Pd

Störmassen: $^{90}\text{Zr}^{16}\text{O}$, $^{89}\text{Y}^{16}\text{O}^1\text{H}$

Korrekturansatz: $^{106}\text{Pd} = M_{106} - ^{90}\text{Zr}^{16}\text{O} - ^{89}\text{Y}^{16}\text{O}^1\text{H}$

M=Masse

Faktorberechnung:

$^{90}\text{Zr}^{16}\text{O}$ - Korrektur: mit einer Zr-Lösung die Zählraten bei M106 und M90 bestimmen

$$F1 = M106/M90 = ^{90}\text{Zr}^{16}\text{O} / ^{90}\text{Zr}$$

$^{89}\text{Y}^{16}\text{O}^1\text{H}$ - Korrektur: mit einer Sr-Lösung die Zählraten bei M106 und M89 bestimmen

$$F2 = M106/M89 = ^{89}\text{Y}^{16}\text{O}^1\text{H} / ^{89}\text{Y}$$

^{106}Pd -Ergebnis:

$$^{106}\text{Pd} = M106 - F1 \cdot M90 - F2 \cdot M89$$

Korrektur bei ^{108}Pd

Störmassen: $^{92}\text{Zr}^{16}\text{O}$, $^{92}\text{Mo}^{16}\text{O}$

Korrekturansatz: $^{108}\text{Pd} = M108 - ^{92}\text{Zr}^{16}\text{O} - ^{92}\text{Mo}^{16}\text{O}$

M=Masse

Faktorberechnung:

$^{92}\text{Zr}^{16}\text{O}$ - Korrektur: mit einer Zr-Lösung die Zählraten bei M108 und M92 bestimmen

$$F1 = M106/M90 = ^{92}\text{Zr}^{16}\text{O} / ^{92}\text{Zr}$$

$^{92}\text{Mo}^{16}\text{O}$ - Korrektur: mit einer Mo-Lösung die Zählraten bei M108 und M92 bestimmen

$$F2 = M106/M89 = ^{92}\text{Mo}^{16}\text{O} / ^{92}\text{Mo}$$

^{108}Pd -Ergebnis:

$$^{108}\text{Pd} = M108 - F1 \cdot M92 - F2 \cdot M92$$

3.4 Bestimmung der Matrix-Zusammensetzung und Homogenitätsprüfung der Klärschlammprobe

Zur Überprüfung der Homogenität wird die Probe auf eine einheitliche Partikelgrösse fein gemahlen und in mehrere Probenbehälter gefüllt. Die Zusammensetzung der Probe wird an einer Stichprobe aus der Probenreihe untersucht. Die Konzentrationen der Haupt- und Nebenbestandteile der Klärschlammprobe werden aus Wiederholungsmessungen an der Probe bestimmt [155]. Um eine Aussage über die Homogenität der Probe machen zu können, werden daraus resultierende Messreihen in der Regel nach den Prinzipien der parametrischen Statistik (Normalverteilungsstatistik) ausgewertet. Die Voraussetzungen sind, dass die Ergebnisse einer Messreihe normalverteilt sind, zufällig streuen und frei von Ausreissern sind [156]. Wenn dies der Fall ist, können arithmetischer Mittelwert, Standardabweichung und andere statistische Parameter berechnet und zur Charakterisierung der Messreihe verwendet werden (s. Anhang).

4 Experimenteller Teil

4.1 Allgemeines Problem der Kontamination

In der Spurenanalytik ist die Reinheit der verwendeten Gefässe und der eingesetzten Chemikalien von enormer Bedeutung. Eine Kontamination kann zu einer deutlich starken Verfälschung der Ergebnisse führen. Aus diesem Grund muss genau darauf geachtet werden, dass während der gesamten Probenaufbereitungsphase keine Verunreinigung von aussen in die Probe gelangt und auch Verluste durch Adsorption der Elemente an Gefässwänden vermieden werden.

Die in dieser Arbeit verwendeten Gefässe werden nach jedem Gebrauch gründlich gereinigt, mit warmer Salpetersäure behandelt und anschliessend mit verdünnter Salpetersäure sowie mit deionisiertem Wasser (Milli Q-Wasser) mehrmals ausgespült. Die Fritten der Adsorptionsapparatur werden regelmässig durch Kochen mit Königswasser gereinigt, um Adsorptionen von Platinmetallen an der grossen Oberfläche zu vermeiden. Die Reinheit der Gefässe wird durch Messung von deionisiertem Wasser in den zu untersuchenden Behältern regelmässig durchgeführt. Bei jedem Analysengang erfolgt die Blindwertmessung zur Überprüfung der Gefäss-, und Säurereinheit. Die verwendeten Säuren haben den Reinheitsgrad Suprapur.

Durch Zubereiten von Natriumperoxid-Lösung und anschliessender Anreicherung mit Tellur-/Zinnlösung wird der Versuchsablauf ohne Probenzusatz durchgeführt und auf Kontamination untersucht. Es werden keine Verunreinigungen in diesen Chemikalien festgestellt. Die benötigten Gase haben einen Reinheitsgrad von 99,995%. Die verwendeten Chemikalien werden im folgenden Abschnitt in Tab. 11 aufgeführt.

4.2 Verwendete Chemikalien

Die Lösungen der PGE sind in 20% HCl angesetzt und die Platinelemente liegen in stabilen Chlorokomplexen in der Lösung vor. Die Aufbewahrung der Standardlösungen erfolgte unter normalen Laborbedingungen bei Raumtemperatur. Simultan zur Analyse der Proben werden bei allen angewandten Verfahren Blindwertbestimmungen mit den verwendeten Chemikalien zur Überprüfung der Reinheit durchgeführt.

Tab. 11: Verwendete Chemikalien

Verwendete Chemikalien	Qualität	Hersteller
Salpetersäure	Ultrapure	Fa. Riedel-de Haen
Salzsäure	Ultrapure	Fa. Riedel-de Haen
Flusssäure	Ultrapure	Fa. Riedel-de Haen
Wasserstoffperoxid	Ultrapure	Fa. Riedel-de Haen
Tellur	> 99,999 %	Fa. Riedel-de Haen
Zinnchlorid	> 98 %	Fa. Riedel-de Haen
Platisorb	Harz	Platina Scientific, Südafrika
Einzelementstandards		Kraft

4.3 Referenzmaterialien und Proben

Im Rahmen der Arbeit werden verschiedene Proben untersucht, damit das entwickelte Verfahren für verschiedenartige reale Proben angewendet werden kann. Es wird angestrebt, ein Verfahren zu entwickeln, das für eine Vielfalt von Proben anzuwenden ist. Bei den zertifizierten geologischen Proben handelt es sich um Gesteine, die die PGE im Bereich 0,07 mg/kg bis 3,74 mg/kg enthalten. In Tab. 12 werden die PGE-Gehalte aufgeführt.

Tab. 12: PGE-Konzentrationen der zertifizierten Referenzproben

Referenzprobe	Pt [mg/kg]	Pd [mg/kg]	Rh [mg/kg]	Ir [mg/kg]
SARM 7	3,74	1,53	0,24	0,074
SARM 64	0,475	0,210	0,080	0,052
StaubprobeBCR	0,0813	0,006	0,0128	-

Die Referenzproben SARM 7 und SARM 64 stammen aus Südafrika und wurden von der Firma MINTEK untersucht. SARM 7 besteht hauptsächlich aus einer silikatischen Matrix, es handelt sich um ein Si-Mg-Erz in dem eine hohe Anreicherung der PGE vorzufinden ist. Im Gegensatz dazu handelt es sich bei SARM 64 um ein Chromit-Erz mit den Hauptkomponenten Cr, Fe, Si, Al und Mg mit einem niedrigeren PGE-Gehalt. Die Staubprobe mit den zu erwartenden geringsten Anteilen an Platinmetallen werden mit den chemischen Komponenten der Referenzmaterialien in Tab. 13 gezeigt.

Zur Qualitätssicherung in der Umweltanalytik sind Referenzproben zur Überprüfung der verschiedenen Methoden von enormer Bedeutung. Die Zusammensetzung der Referenzprobe ist wichtig, da das entwickelte Verfahren mit Hilfe der zertifizierten Proben validiert werden muss. Je mehr die Matrizen der beiden Proben sich ähneln, umso besser können sie miteinander verglichen werden. Aufgrund der fehlenden zertifizierten Klärschlammproben

mit bekannten PGE-Gehalten werden die Verfahren mit den zur Verfügung stehenden Proben verglichen. Die vorhandenen potentiellen Störelemente in den Referenzmaterialien werden in Tab. 13 hervorgehoben dargestellt.

Tab. 13: Matrixzusammensetzung der zertifizierten Referenzproben

Probe	Matrix	Gehalt [%]
SARM 7 South African Reference Material (MINTEK)	SiO ₂	52
	MgO	20
	FeO	9
	Al ₂ O ₃	8
	CaO	5
	Fe ₂ O ₃	2
	Na ₂ O, Cr ₂ O ₃ , TiO ₂ , Mn ₃ O ₄ , Ni, Cu	0,1 - 0,8
	V, Ba, Sr , Co, Pb, Zn , Zr	10 – 60 mg/kg
SARM 64 South African Reference Material (MINTEK)	Cr ₂ O ₃	30,5
	Fe ₂ O ₃	24,5
	SiO ₂	15,5
	Al ₂ O ₃	15,1
	MgO	11,0
	CaO	2,23
	MnO	0,097
	Co	230 mg/kg
	Cu	21 mg/kg
BCR-723 Road Dust	C	10,0
	Ca	9,6
	S	4,1
	Al	3,5
	Fe	3,0
	Mg	2,8
	K	1,3
	Na	1,1
	Ti, Mn, Zn	1,1-1,6
	Cu , Sr , Ba, P, Pb	210-800 mg/kg

Bei den zu untersuchenden Proben steht die Klärschlammprobe im Vordergrund. Der Klärschlamm unterscheidet sich im wesentlichen von den geologischen Proben durch den erhöhten organischen Anteil. Aus dem Grund ist eine direkte Übertragung des Verfahrens für Referenzmaterialien auf die Umweltproben nicht möglich. Es stellt sich die Frage, in welcher Form die Platinmetalle in allen Proben vorliegen und inwiefern die Löslichkeiten und die Gehalte der Störelemente in den Referenzproben sich unterscheiden. Die vorgeschaltete Überprüfung der Zusammensetzung der zu analysierenden Probe ist für die Behebung möglicher Störungen von grosser Bedeutung. Die Matrixzusammensetzung der

Klärschlammprobe wird im Abschnitt 5.4 näher untersucht. Zur Überprüfung der Effizienz der Anreicherung sind die Referenzproben sehr gut geeignet. Besonders der Schmelzaufschluss vermag die gesamte Probe in Lösung zu bringen. Damit wird bei allen Proben ein vollständiger Aufschluss erzielt.

Die Strassenstaubprobe mit ca. 10 % Kohlenstoffanteil ähnelt der Klärschlammprobe am ehesten und ist daher als Vergleichsprobe am besten geeignet. (s. Kapitel 7).

Zusätzlich werden zur Kontrolle von mathematischen Korrekturmethode Bodenproben herangezogen die mit dem NiS-fire-assay analysiert wurden. Für den Validierungstest werden Strassenstaubproben aus 1m und 5m-Leitplankenabstand, sowie Proben aus dem Absetzbecken analysiert. Neben der zu untersuchenden Klärschlammprobe wird die zertifizierte Strassenstaubprobe als Vergleich analysiert.

4.4 Geräteparameter

Die Optimierung der Geräteparameter spielt für die Effizienz der Messungen eine grosse Rolle, zum einen zur Steigerung der Empfindlichkeit bei der Probenmessung und zum anderen zur Beseitigung von Interferenzen. Durch Variation des Temperaturprogramms werden für die einzelnen Metalle optimale Messbedingungen erlangt.

4.4.1 Graphitrohr-Atomabsorptionsspektrometrie

In der vorliegenden Arbeit wird das Multielement-GF-AAS Modell SIMAA 6000 der Firma Perkin Elmer benutzt. Das Gerät ermöglicht den Einsatz von bis zu 4 Strahlern und erlaubt eine quasi-simultane Bestimmung von maximal bis zu sechs Elementen, durch Verwendung von Zwei-Elementlampen bei zwei der vier Strahler.

Die schematische Darstellung der Echelle-Optik des SIMAA 6000 zur simultan Multielementanalyse wird in Abb. 8 dargestellt.

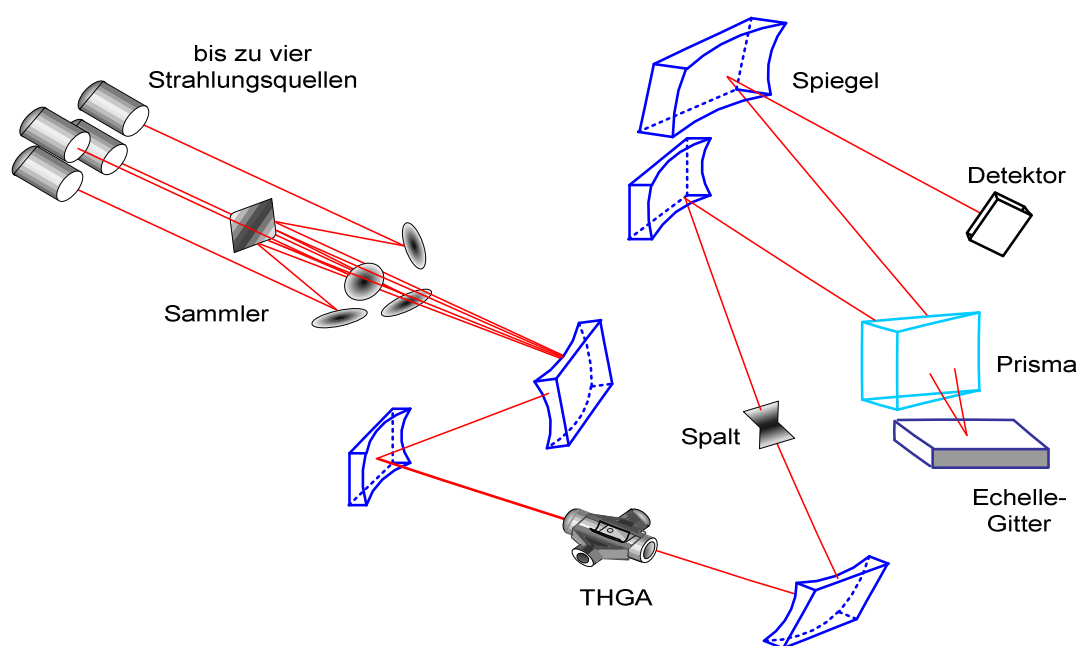


Abb. 8: Schematische Darstellung des SIMAA 6000 zur simultanen Multielementanalyse in der AAS [157].

Aufgrund der Kontaminierung des Gerätes durch verwendete Modifier, die Pt-Metalle enthalten, werden die Graphitkontakte, das Graphitrohr sowie die Zulaufschläuche zum Autosampler erneuert. Mehrmalige Blindmessungen sind durchzuführen bis keine Extinktionen der PGM festzustellen sind. Die optimierten Geräteparameter werden in Tab. 15 aufgeführt. Nach externer Kalibration mit vorbereiteten Standardlösungen in 0,5 % HNO_3 werden die Proben analysiert. In einer Standardlösung sind alle PGE enthalten. Es werden Mehrelementlösungen eingesetzt. Während der Analyse wird regelmäßig eine Standardlösung mit bekannter Konzentration zur Überprüfung des Gerätezustandes vermessen. Die Konzentrationen der eingesetzten Kalibrationslösungen sind in Tab. 14 aufgeführt.

Tab. 14: Konzentrationen der Standardlösungen [$\mu\text{g/l}$] zur GF-AAS-Analyse

Element	ST 0	ST 1	ST 2	ST 3	ST 4	ST 5
Platin	0	20	40	60	80	100
Palladium	0	10	20	30	40	50
Rhodium	0	10	20	30	40	50
Iridium	0	20	40	60	80	100

ST=Standardlösung

Tab. 15: Temperaturprogramm GF-AAS

Stufe	Ofentemp. [°C]	Aufheizrate [s]	Rampe [s]	Gasstrom (Argon)	Messen
1. Trocknungsschritt	110	1	30	250	-
2. Trocknungsschritt	130	15	30	250	-
Pyrolyseschritt	1100	10	20	250	-
Atomisierung	2400	0	5	0	*
Reinigung	2450	1	5	250	-

Tab. 16: Geräteparameter am GF-AAS

Element	λ [nm]	Current [mA]	Spaltbreite [nm]
Pt	265,9	30	0,7
Pd	247,6	30	0,7
Rh	343,5	30	0,7
Ir	264,0	35	0,2

Die Bestimmung der Pt-Metalle mit Hilfe der GF-AAS wird im Einzelementmodus mit einer Hohlkathodenlampe sowie im Mehrelementmodus mit drei Lampen der Elemente Pt, Pd und Rh vermessen. Einen Verlust an Empfindlichkeit bringt der Mehrelementmodus. Bei höheren Elementkonzentrationen, bei den zertifizierten Referenzmaterialien (SARM 64 und SARM 7), macht sich dieser Einfluss nicht negativ bemerkbar.

Die von Perkin-Elmer angegebenen und die ermittelten NWG an der Universität Duisburg-Essen (UNI) und beim Landesumweltamt in Düsseldorf (LUA) werden in der folgenden Tab. 17 aufgelistet.

Tab. 17: Nachweisgrenzen (NWG) GF-AAS: Herstellerangaben (Perkin-Elmer) und ermittelte NWG an der UNI und LUA

Element	Konzentrationsbereich (PE) [µg/l]	NWG (PE) ¹⁵⁸ [µg/l]	NWG (UNI) [µg/l]	NWG (LUA) [µg/l]
Platin	40 - 500	20	7,05	15
Palladium	20 - 200	2-3	1,0	5
Rhodium	10 - 80	2-3	0,2	5

PE= Perkin-Elmer, UNI=Universität Duisburg-Essen, LUA=Landesumweltamt Düsseldorf

4.4.2 Induktiv gekoppeltes Plasma-Massenspektrometrie (ICP-MS)

Auf dem Gebiet der Spurenanalytik stellt die ICP-MS eine der empfindlichsten Multielementmethoden dar. Der Vorteil dieser Technik liegt darin, dass Probelösungen direkt nach der Verdünnung über die Zerstäubersysteme als Aerosol ins Plasma gebracht und analysiert werden können. Bei der ICP-MS ist der Salzgehalt der Lösungen limitiert. Hohe Salzgehalte $>1\%$ können ein Verstopfen des Zerstäubers und der Konen hervorrufen. Aus diesem Grund werden die Probelösungen nach optimalem Verdünnungsschritt analysiert. Die Verdünnung zur Herabsetzung des Matrixanteils führt zur Abnahme der Intensität des zu bestimmenden Elementes und wirkt sich nachteilig bei sehr niedrigen Gehalten aus.

In dieser Arbeit wird das ICP-MS vom Typ Elan6100 (Perkin-Elmer Sciex Instruments) verwendet. Der Aufbau des ICP-MS mit einer Plasma-Ionenquelle, einem Quadrupol-Massenfilter und Channeltron-Multiplier als Ionennachweissystem zeigt Abb. 9.

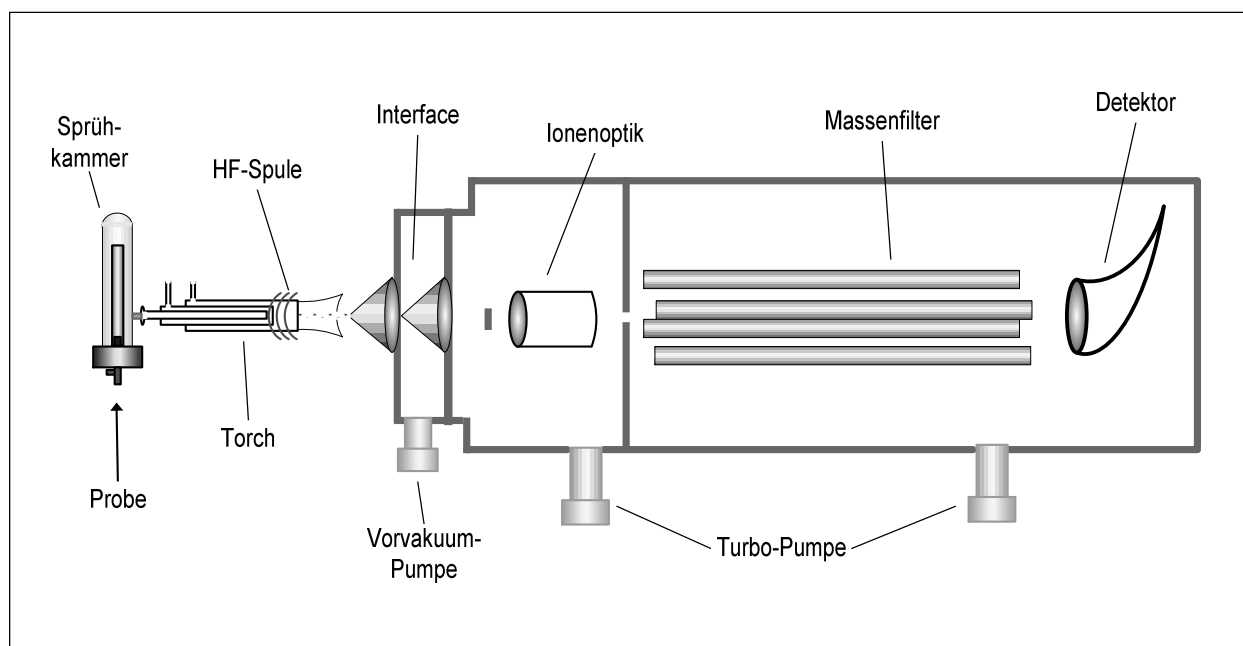


Abb. 9: Schematischer Aufbau des ICP-MS Elan6100.

Die Optimierung der Geräteparameter des Gerätes ICP-MS 6100 (Perkin Elmer) erfolgt vor jeder Messung mit Hilfe einer Multielementlösung. In der Regel wird ein interner Standard (In) bestimmt, um die optimale Empfindlichkeit zu bekommen. Hierbei werden die Plasmaposition, die Gasströme und das Linsensystem eingestellt. Die Konzentrationen der vorbereiteten Mehrelementlösungen (Pt, Pd, Rh, Ir), die verwendeten Geräteparameter und die ermittelten Nachweisgrenzen werden im folgenden aufgeführt.

Tab. 18: Konzentrationen der Standardlösungen [ng/l] zur ICP-MS-Analyse

Element	ST 0	ST 1	ST 2	ST 3
Platin	0	50	250	500
Palladium	0	20	100	200
Rhodium	0	20	100	200
Iridium	0	5	25	50

ST=Standardlösung

Tab. 19: Nachweisgrenzen der PGE ICP-MS 6100 (Perkin-Elmer)

Element	NWG [ng/l]
Pt	5
Pd	10
Rh	5

Tab. 20: Geräteparameter der ICP-MS 6100 (Perkin-Elmer)

Zerstäuber	Meinhard
Sprühkammer	Zyklon, Quarzglas
ICP-RF Power	1000 W
Vakuum Druck	$1,30 \cdot 10^{-5}$ Torr
Kühlgas	14 l/min
Hilfsgas	1,0 l/min
Zerstäubergas	0,96 l/min
Lens Voltage	6,75 Volts
Analog Stage Voltage	-1725 Volts
Pulse Stage Voltage	1000 Volts

Die Interferenzkorrekturen durch Matrixelemente werden bei den entsprechenden Massen vom Gerät automatisch berücksichtigt. Es erfolgt bei Pd108, Pd106 eine Cd-Korrektur und bei Pt196 eine Hg-Korrektur. Die Störungen durch Oxide werden bei dieser Versuchsreihe nicht berücksichtigt.

4.4.3 Induktiv gekoppeltes Plasma-Atomemissionspektrometrie (ICP-AES)

Das ICP-AES wird zur Bestimmung der Matrixelemente nach einer Schmelzbehandlung angewandt. Es werden Lösungen direkt nach Aufnahme der Schmelze sowie nach der Anreicherung der PGM angesetzt und analysiert. Hierbei soll die Effizienz der Matrix-entfernung dargestellt werden.

Mit Hilfe einer Multielementlösung wird die optimale Empfindlichkeit durch Justierung der Plasmaposition und Gaszuflüsse erreicht. Nach externer Kalibration werden die Haupt- und Nebenkompenten der Schlammprobe ermittelt.

Tab. 21: Geräteparameter der ICP-AES (Perkin-Elmer)

RF-Leistung	1300 W
Zerstäuber	Cross-flow
Pumpstufe	1,2 ml/min
Kühlgas	15 l/min
Hilfsgas	0,40 l/min
Zerstäubergas	0,74 l/min
Detektor	SCD (Segmented Charge Device)

Tab. 22: Geräteparameter der ICP-AES (Spektro)

RF-Leistung	1400 W
Zerstäuber	Cross-flow
Pumpstufe	1,2 ml/min
Kühlgas	14 l/min
Hilfsgas	0,40 l/min
Zerstäubergas	0,9 l/min
Detektor	CCD (Charge Coupled Device ice)

4.4.4 Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)

Die Überprüfung der Probenhomogenität erfolgt an einem ED-XRF (energiedispersives Röntgenfluoreszenzspektrometer) mit polarisierter Anregungsstrahlung zur Untergrundreduzierung. Es werden die standardmässigen Anregungsparameter zur Bestimmung der Elemente zwischen Na und U eingesetzt. Aus den acht Probenflaschen werden jeweils acht Proben entnommen und achtfach analysiert (siehe Kapitel 4.4.1).

Tab. 23: Geräteparameter der ED-RFA (Spectro)

Peakzeit	30-55 μ s
Nullpeakrate	5000 cps
Energiebereich	12,5-50 keV
Spannung	25-40 kV
Strom	20-30 mA
Kanalzahl	1024
Messzeit	50-700 sec
Target	Molbdän, Borcarbid, Korund, Kobalt, HOPG (Hochorientierter pyrolytischer Graphit)

4.5 Probenvorbereitung der Klärschlammprobe

4.5.1 Mahlen, Sieben und Veraschen der Klärschlammprobe

Bei der komplexen Zusammensetzung der Klärschlammprobe (s. Abschnitt 1.2.4.1) erweist sich eine Probenvorbereitungsstufe zur Entfernung der organischen Matrix als vorteilhaft. Die gefriergetrocknete, graufarbene Klärschlammprobe wird aufgrund der Inhomogenität vorher behandelt. In einer Kugelmühle (Pulverisette 0, Fritsch) wird die grobkörnige Probe fein gemahlen. Dazu werden jeweils 2-3 g Probe 15 Minuten zu einer mehligten Konsistenz bearbeitet. Die Kugel und die Oberfläche des Probenbehälters der Mühle bestehen aus Wolfram. Die gemahlene Probe wird in durchnummerierte Probenflaschen umgefüllt.

30-60 g der gemahlenen Probe werden in einem Porzellantiegel oder in einer Abdampfschale eingewogen. Die Probe wird im Muffelofen verascht. Zur Verlustbestimmung und zur optimalen Veraschung werden die Veraschungsdauer und die Veraschungstemperatur variiert.

Bei kurzer Veraschungsdauer (2 h) werden 28,3 % des organischen Anteils entfernt. Bei einer Veraschungsdauer von 4-8 h wird ca. 32-34,6% (mit Plattform) des organischen Anteils und bei 6-8 h ca. 41-42% (ohne Plattform) der organischen Matrix entfernt. Die Plattform besteht aus jeweils zwei Porzellanschiffchen, die unter dem Tiegel platziert werden. Bei Kontakt des Tiegelbodens mit dem Ofenboden erfolgt eine direkte Wärmeübertragung auf den Tiegelboden und damit auf die Probe. Der Zusatz einer Plattform zur Gewährleistung einer gleichmässigen Erhitzung blockiert die direkte Wärmeübertragung. Die Erwärmung und damit das Veraschen erfolgt über die Umgebungstemperatur. Die weitere Probenvorbereitung erfolgt bei 600°C 6 h lang mit hohem C-Verlust und ohne Verwendung einer Plattform.

Für den Schmelzaufschluss ist die Veraschung der organischen Verbindungen äusserst wichtig. Die Entfernung der Matrix verhindert die Bildung von Kohlenstoffoxiden und damit das unkontrollierte Spritzen der Probe aus dem Tiegel in den Ofenraum beim Schmelzprozess.

In Abb. 10 zeigen Fotos die Klärschlammprobe nach den einzelnen Schritten der Probenvorbereitung dargestellt.



a) Ausgangssprobe,



b) gemahlen,



c) verascht

Abb. 10: Fotos der Klärschlammprobe nach den Probenvorbereitungsstufen

4.6 Königswasseraufschluss der Klärschlammproben nach DIN ISO 11446

4.6.1 Versuchsdurchführung

In die Reaktionsgefäße (s. Abb. 11) wird 3 g Feststoffprobe eingewogen. Zuerst 21 ml HCl und anschliessend 7 ml HNO₃ werden vorsichtig zugefügt. Proben mit hohem Anteil an organischer Matrix schäumen stark durch freiwerdendes CO₂ auf. Beim vorliegenden Versuchsaufbau besteht die Möglichkeit 22 Proben gleichzeitig auf dem Heizblock aufzuschliessen.

Das Reaktionsgemisch wird 16 h bei Raumtemperatur stehen gelassen, um die langsame Oxidation der im Boden vorhandenen organischen Substanzen zu ermöglichen. Bei den stark carbonatreichen Materialien wird ein erheblicher Teil der Salzsäure bereits bevor die Salpetersäure hinzugefügt wird, verbraucht. Unter diesen Bedingungen ist die ausreichende Bildung von Königswasser anzuzweifeln und ist deshalb zu optimieren. Die vorgegebene Menge Königswasser ist ausreichend für die Oxidation von etwa 0,5 g organisch gebundenem Kohlenstoff. Für jeden 0,1 g erhöhtem organischem Anteil ist jeweils 1 ml HNO₃ zuzugeben. Mehr als 10 ml Salpetersäure sollten nicht auf einmal zugefügt werden. Jede Reaktion muss abklingen, bevor weiter verfahren wird.

Um identische Bedingungen für die veraschte und unveraschte Klärschlammprobe zu gewährleisten werden in dieser Arbeit für beide Proben mit oder ohne organischem Anteil die gleichen Zusätze an Säuren verwendet. Zusätzlich werden Boden- und Referenzproben mit bekannter Platinmetallkonzentration analysiert. Dabei werden die auftretenden Interferenzen der Analyten erfasst und mit den Klärschlammproben verglichen. Weiterhin werden Untersuchungen durchgeführt um herauszufinden, inwieweit das Veraschen der Klärschlammprobe zur Entfernung des organischen Anteils einen Einfluss auf die Ergebnisse hat und wie stark die Verflüchtigung der Elemente bei der gewählten Ofentemperatur ist.

Das Einsatzgestell mit 22 Proben wird anschliessend auf die Ausleger des Hubschlittens gesetzt. Die Absorptionsgefäße werden bis zur Markierung mit 2,5 %iger HNO₃, etwa 15 ml, aufgefüllt und auf den Rückflusskühler gesetzt. Hierdurch wird ein Verlust an leichtflüchtigen Verbindungen vermieden. Die Temperatur wird auf ca. 140°C, bis die Rückflussbedingungen erreicht sind, eingestellt. Bei Erreichen der Siedetemperatur werden die Proben zwei Stunden bei dieser Temperatur aufgeschlossen. Dabei ist zu beachten, dass die Kondensationszone niedriger ist als 1/3 der Kühlerhöhe.

Nach Abkühlen der Aufschlussapparatur auf Raumtemperatur werden die Lösungen der Absorptionsgefäße durch den Kühler in das Reaktionsgefäß geleert. Zuletzt wird das Absorptionsgefäß sowie der Kühler mit weiteren 10 ml HNO_3 in das Reaktionsgefäß ausgespült. Die Lösungen der Umweltproben nehmen eine stark gelbe Farbe an. Das Gemisch wird für wenige Minuten stehen gelassen, damit der unlösliche Rückstand der Suspension sich auf den Boden absetzt. Silikate setzen sich als weisser Niederschlag auf den Gefässboden ab. Nach Entnahme der Proben aus dem Hubschlitze werden die Proben durch einen $0,45\ \mu\text{m}$ Membranfilter in einen 100 ml Kolben abfiltriert. Der feste Rückstand wird verworfen und die Lösung wird auf Matrixelemente und PGE analysiert.

Zur Überprüfung der Kontamination wird bei jeder Aufschlussreihe eine Blindlösung mitgeführt. Nach einem Aufschluss werden die Probengefäße mit Königswasser ausgekocht und mit destilliertem Wasser ausgewaschen.

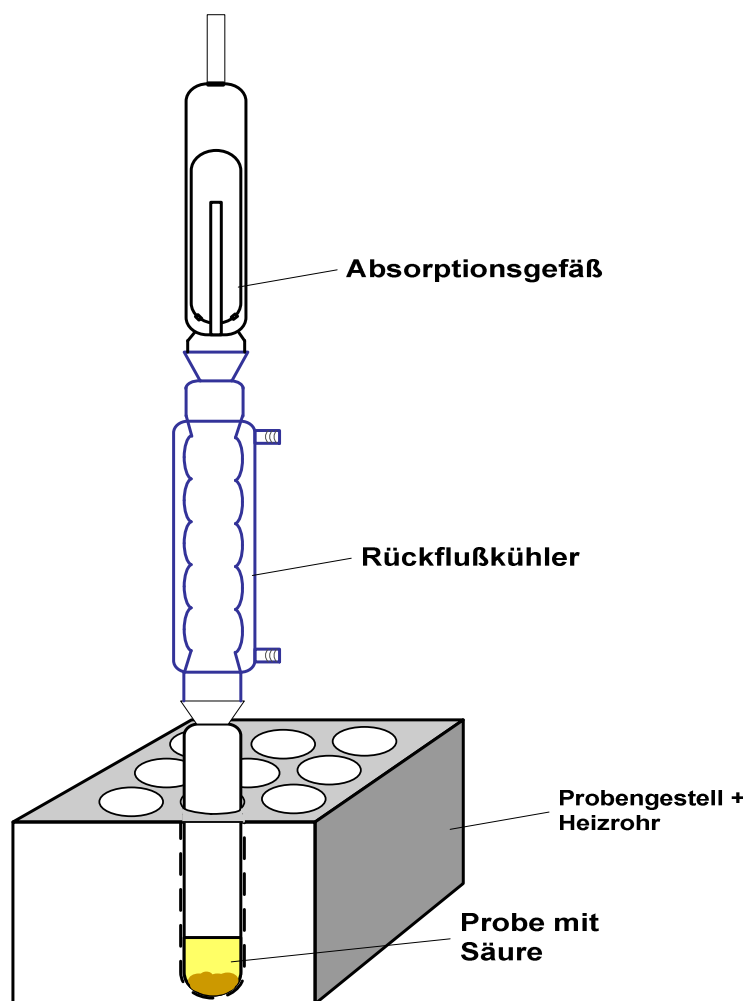


Abb. 11: Königwasseraufschluss-Apparatur nach DIN-Norm.

4.7 Mikrowellenaufschluss der Klärschlammprobe

4.7.1 Versuchsdurchführung und Aufschluss mit Säuremischungen

In 100 ml Teflongefässe werden jeweils 0,5 g bis 1 g veraschte oder unveraschte Klärschlammprobe, sowie das zertifizierte Referenzmaterial (SARM7) eingewogen. Den Proben werden verschiedene Säuren (HNO_3 , HCl , HF , H_2O_2) zugefügt, um die geeignete Säuremischung zu erhalten. Aufgrund des geschlossenen Systems werden Kontaminationen und Verluste während des Aufschlusses weitgehend vermieden. Zu allen Probenmischungen werden Blindlösungen der verwendeten Säuren hergestellt, um Einflüsse ganz auszuschliessen.

Die Temperaturregelung und der Druck in den Probengefässen werden während des Aufschlusses computergesteuert kontrolliert. Durch das Temperatur- und Zeitprogramm lassen sich verschiedene Heizstufen einstellen. Die Sicherheitssysteme des Gerätes, wie z.B. ein glasfaserverstärkter Polycarbonat-Druckmantel des Mikrowellenbehälters oder das Entlüftungssystem durch Biegung oder Bruch der Tellerfeder verhindern bei Überschreitung des zulässigen Maximaldruckes eine Explosion des Probenbehälters. Die zwölf Reaktionsgefässe mit den durchnummerierten Proben werden verschlossen und in den Probeteller gestellt. Analog zum Königswasseraufschluss im Abschnitt 4.4.1 werden veraschte und unveraschte Klärschlammproben verstärkt auf den Einfluss der Probenvorbehandlungsstufe untersucht. Boden und zertifizierte geologische Proben werden ebenfalls bearbeitet, um die Effizienz der Methode zu untersuchen. Nach Filtration der Probelösungen vom ungelösten Rückstand werden diese analysiert. Zur Vermeidung von Memoryeffekten wird die Apparatur nach jedem Gebrauch mit Königswasser bei eingestelltem Spülprogramm der Mikrowelle gereinigt. Bei der folgenden Programmeinstellung des Mikrowellengerätes Mars 5 (CEM) erfolgt der Aufschluss.

Tab. 24: Mikrowellenprogramm zum Aufschluss von Sedimentproben

Stufe	Leistung		Aufheizzeit [min]	Druck [bar]	Temp. [°C]	Haltezeit [min]
	[W]	[%]				
1	1200	100	5	35	220	10
2	1200	100	5	55	240	10

Die Vollständigkeit eines Aufschlusses ist stark abhängig von den gewählten Reagenzien und dem Programm d.h. der Abfolge von Heizschritten unterschiedlicher Leistung und Dauer. Zur Erstellung eines Aufschlussprogramms wird ein Programm zum Aufschluss von Sedimenten

mit der maximalen Leistung eingesetzt. Der Einsatz von Teflonbehältern erlaubt die Zugabe von HF und damit die Bildung einer Säuremischung zum Aufschluss des silikatischen sowie des organischen Anteils der komplexen Umweltproben.

Die Einstellung der Säuremischung erfolgt wie in Tab. 25 aufgeführt.

Tab. 25: Zusammensetzung der Säuren und die Probeneinwaage

Säuren [mL]				Einwaage [g]
HNO ₃	HCl	HF	H ₂ O ₂	Probe
3,5	10,5	-	-	0,5 / 1,0
2,5	7,5	4,0	-	0,5 / 1,0
3,0	9,0	2,0	-	0,5 / 1,0
2,5	7,5	2,0	2,0	0,5 / 1,0

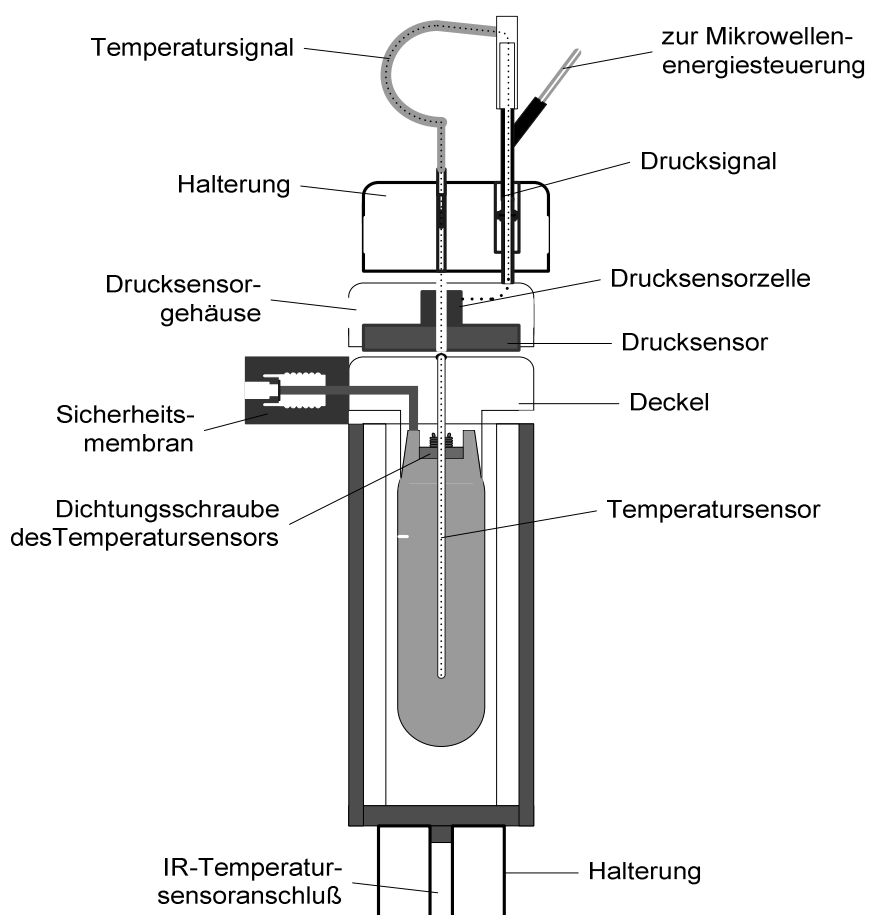


Abb. 12: Mikrowellenaufschlussbehälter mit Druck- und Temperaturkontrolle.

4.8 Schmelzaufschluss und Anreicherung

Zur Durchführung des Schmelzaufschlusses mit der anschliessenden Anreicherung werden Tellur- und Zinnlösungen benötigt. Die Herstellung der Lösungen und die Anreicherung wird im Folgenden beschrieben. Die Schmelze aus Natriumperoxid und der Klärschlammprobe im Korundtiegel ist in Abb. 13 zu sehen.

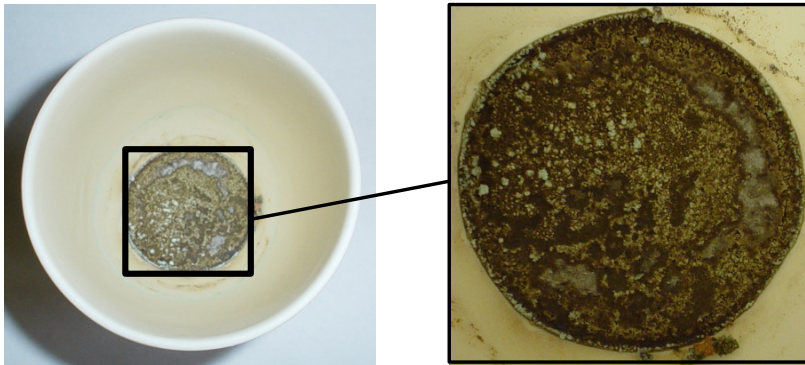


Abb. 13: Foto der Schmelze der Klärschlammprobe nach Beendigung des Schmelzaufschlusses

Tellurchlorid-Lösung TeCl_4 [1mg/ml]

In einem 50 ml Becherglas werden 0,5 g Tellurspäne oder Tellurpulver eingewogen und mit 50 ml Königswasser aufgelöst. Anschliessend wird die Lösung bis zur Trockene eingedampft. Der weisse Feststoff wird dreimal mit 10 ml konz. HCl aufgenommen und wiederholt eingedampft. Der klare, klebrige Rückstand wird mit 2 M HCl aufgenommen und auf 500 ml in einen Kunststoffbehälter aufgefüllt.

Zinnchlorid-Lösung SnCl_2 [20% (m/V)]

20 g SnCl_2 wird in 16 ml konz. HCl durch Erhitzen in einem 50 ml Becherglas aufgelöst. Die Lösung wird mit Wasser auf 100 ml in einen Messkolben aufgefüllt.

Aufschluss

In einem Korundtiegel werden 10 g (2,5 g) veraschte oder unveraschte Klärschlammprobe sowie die Referenz- und Umweltproben mit 30 g (10 g) Natriumperoxid vermischt. Das Gemisch wird in den kalten Muffelofen hineingestellt, aufgeheizt und für 10 Minuten bei 700°C erhitzt. Nach dem Abkühlen wird der Tiegel aus dem Ofen genommen und die Schmelze langsam mit 300 ml (120 ml) heissem Wasser aufgelöst. Anschliessend werden 120

ml (40 ml) konz. HCl hinzugegeben. Es erfolgt eine vollständige Auflösung der Substanz. Die Lösung wird unter Rühren in einem 800 ml (600 ml) Becherglas bis zur Trockene eingedampft. Der Rückstand wird mit 200 ml (80 ml) Wasser und 40 ml (10 ml) konz. HCl aufgenommen. Das Gemisch wird durch ein 0,45 µm Membranfilter abfiltriert.

Anreicherung

Das Filtrat wird in einem 600 ml Becherglas mit aufgesetztem Urglas erhitzt. Der heissen Lösung werden 2,5 ml TeCl_4 -Lösung zugefügt. Sobald die Lösung siedet, wird tropfenweise SnCl_2 -Lösung zugegeben. Nachdem die gelbe Farbe des Eisenhydrochlorid-Komplexes verschwunden ist, werden erneut 4 ml SnCl_2 -Lösung in Überschuss zugegeben.

Die Lösung wird ca. 5 Minuten gekocht, bis der Niederschlag ausgeflockt ist. Anschliessend werden erneut 2,5 ml TeCl_4 -Lösung zugesetzt. Die Lösung wird 10-15 Minuten gekocht, um den schwarzen Rückstand vollständig ausflocken zu lassen.

Nach 5 Minuten Abkühlen der Lösung wird das Gemisch durch Vakuumfiltration mit Membranfilter (0,45 µm) abfiltriert. Der Rückstand wird mit 1 M HCl abgespült. Der schwarze Feststoff auf dem Filterpapier wird in dem 600 ml Becherglas mit wenigen Tropfen konz. HNO_3 aufgelöst.

Mögliche Rückstände an den verwendeten Filtriergeräten werden mit wenig konz. HNO_3 und konz. HCl aufgenommen. Die Lösung wird in einem Wasserbad bei 80 bis maximal 90°C bis zu einem kleinen Volumen eingengt. Die auf ca. 1ml eingengte Lösung wird mit einer Eppendorfpipette in kleinen Schritten abpipettiert und auf ein Endvolumen von 10 bzw. 5 ml mit bidest. Wasser aufgefüllt. Anschliessend erfolgen die Messungen am GF-AAS. Bei ICP-MS-Messungen wird die Probe, nach Auflösen mit HNO_3 in einem Messkolben auf 25 ml aufgefüllt.

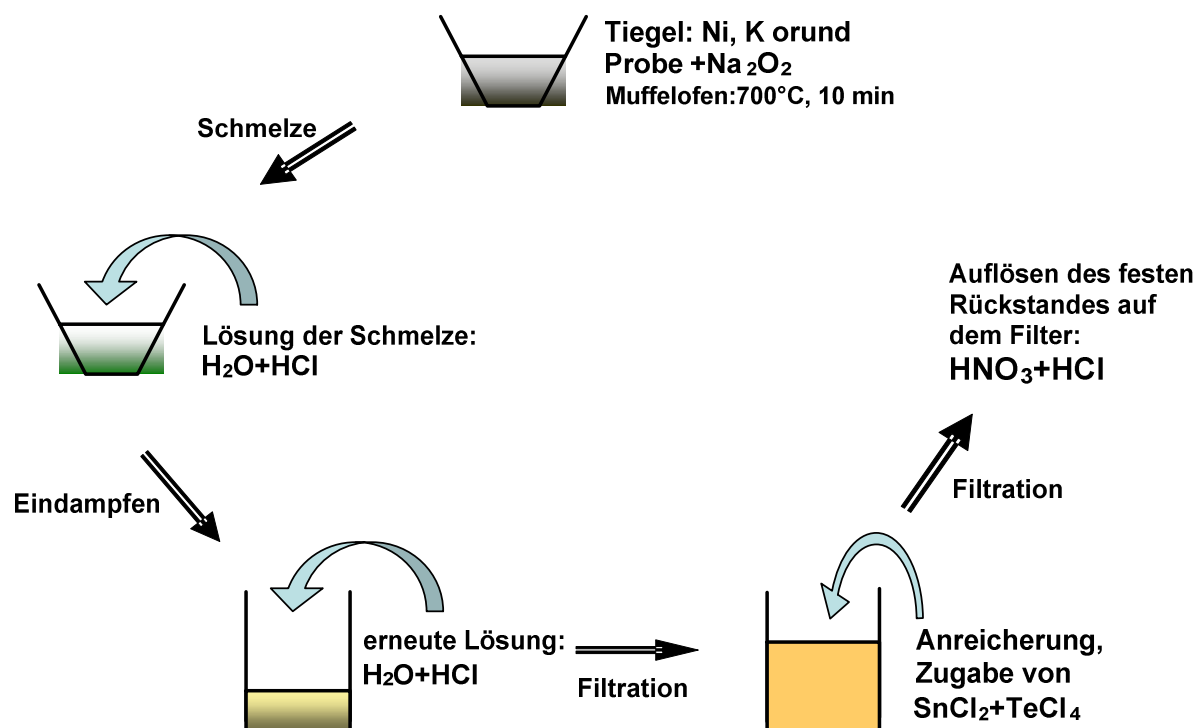


Abb. 14: Ablaufschema des Aufschlusses mit Natriumperoxid und der Anreicherung mit Tellur.

4.8.1 Anreicherung mit Platisorb

Die Abtrennung und Anreicherung der PGE aus der Lösung erfolgt mit dem Anionenaustauscher Platisorb. In einen Erlenmeyerkolben wird 0,1 g Platisorb der Probenlösung oder, bei der Ermittlung der Wiederfindungsrate den vorgefertigten Standardlösungen definierter Konzentrationen, zugegeben. Die gelbliche Lösung wird 2 h bei $60\text{--}80^\circ\text{C}$ gerührt. Anschliessend wird die Suspension durch einen Membranfilter ($0,45\ \mu\text{g}$) abfiltriert. Der hellbraune Rückstand wird in 10 ml Königswasser bei 80°C aufgelöst. Der farblose Rückstand wird nicht verworfen und dient zur Rückstandsanalyse, inwieweit die PGE effektiv abgetrennt werden.

Danach wird die Säure-Lösung bis zur Trockene eingengt. Nach Aufnahme des Rückstands mit 10 ml 0,1 M HCl (Membranfilter $0,45\ \mu\text{g}$) wird die Lösung auf PGE untersucht.

5 Ergebnisse und Auswertung der Klärschlammanalysen

5.1 Königswasseraufschluss nach DIN-Norm

5.1.1 Messung der unveraschenen Klärschlammprobe mit ICP-MS und GF-AAS

Nach einem Königswasseraufschluss werden die Matrixeinflüsse der Klärschlammprobe auf die einzelnen PGE-Isotope untersucht. Die Konstanz der Interferenzen wird durch Wiederholungsaufschlüsse überprüft und es wird untersucht, ob eine mathematische Korrektur anwendbar ist.

Die kräftig gelbe Lösung der aufgeschlossenen Klärschlammprobe (100 ml) wird nach 25facher Verdünnung mit Hilfe der ICP-MS vermessen. Die Daten der Blindwertmessung werden nicht in der Abbildung aufgeführt, da die Konzentrationen vernachlässigbar klein sind. Bei den Messungen werden Interferenzen durch Oxide nicht berücksichtigt.

Die einzelnen Konzentrationen der Pd-Isotope unterscheiden sich stark voneinander. Die höchste Konzentration mit 429 µg/kg bei Pd105 gefolgt von Pd106 und Pd108. Der Einfluss der Matrix auf Palladium wird durch die Ergebnisse deutlich. Da Pt von Störungen unbeeinflusst bleibt werden die Pt- Werte und ebenfalls Rh-Ergebnisse verstärkt zur Deutung herangezogen.

Die Konzentrationen und die relativen Standardabweichungen von Pd, Pt, Rh sind im Anhang aufgeführt. Die RSD der Versuchsreihe liegen zwischen 0,6 und 10,6%. Bei den Werten handelt es sich um die Mittelwerte aus Fünffachmessungen. In den folgenden Abbildungen Abb. 15, Abb. 16, Abb. 17 werden die Ergebnisse der Pd-, Pt- und Rh-Messung als Säulendiagramm dargestellt.

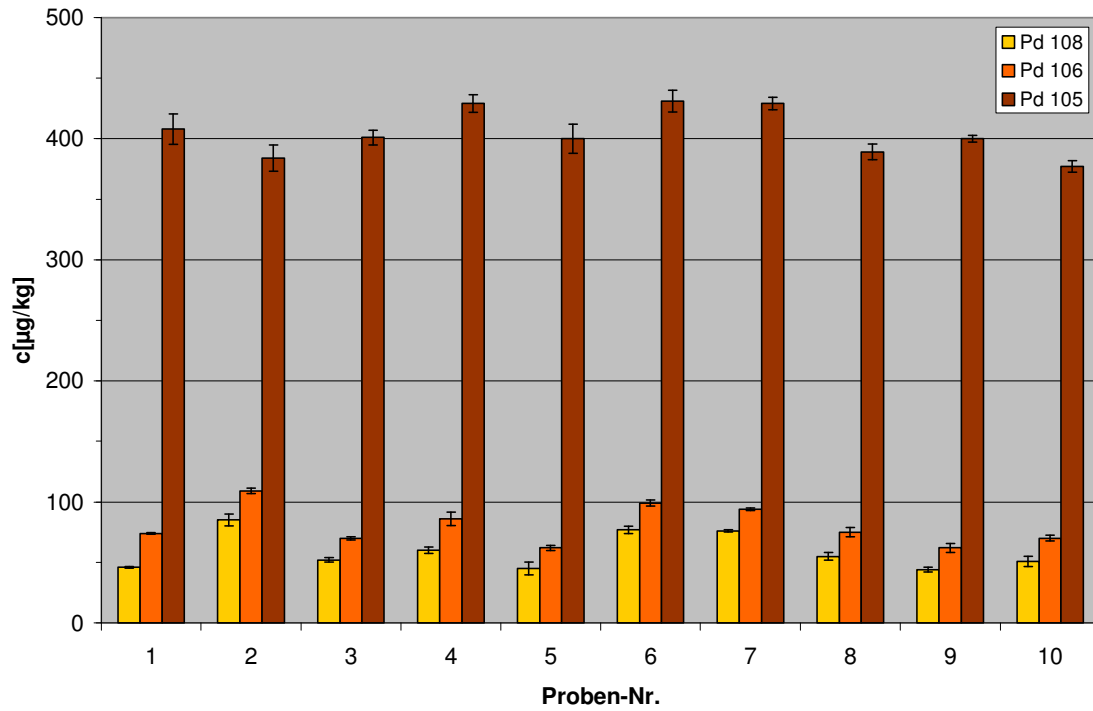


Abb. 15: Pd-Konzentrationen nach Königwasserauflösung der unveraschten Probe und der ICP-MS-Messung

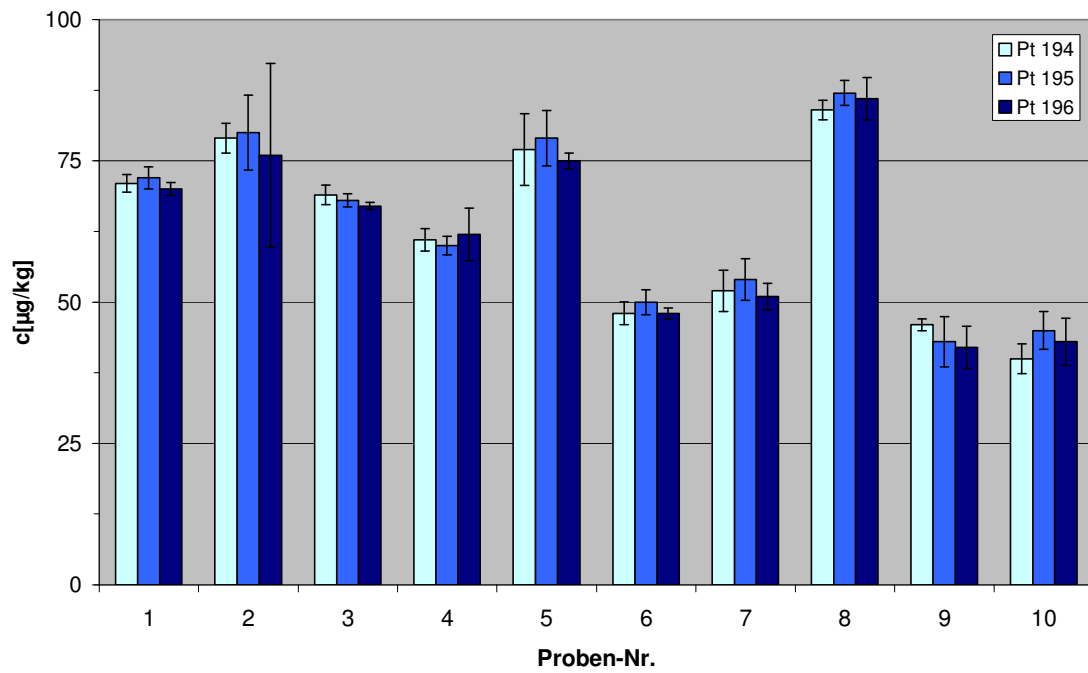


Abb. 16: Pt-Konzentrationen nach Königwasserauflösung der unveraschten Probe und der ICP-MS-Messung

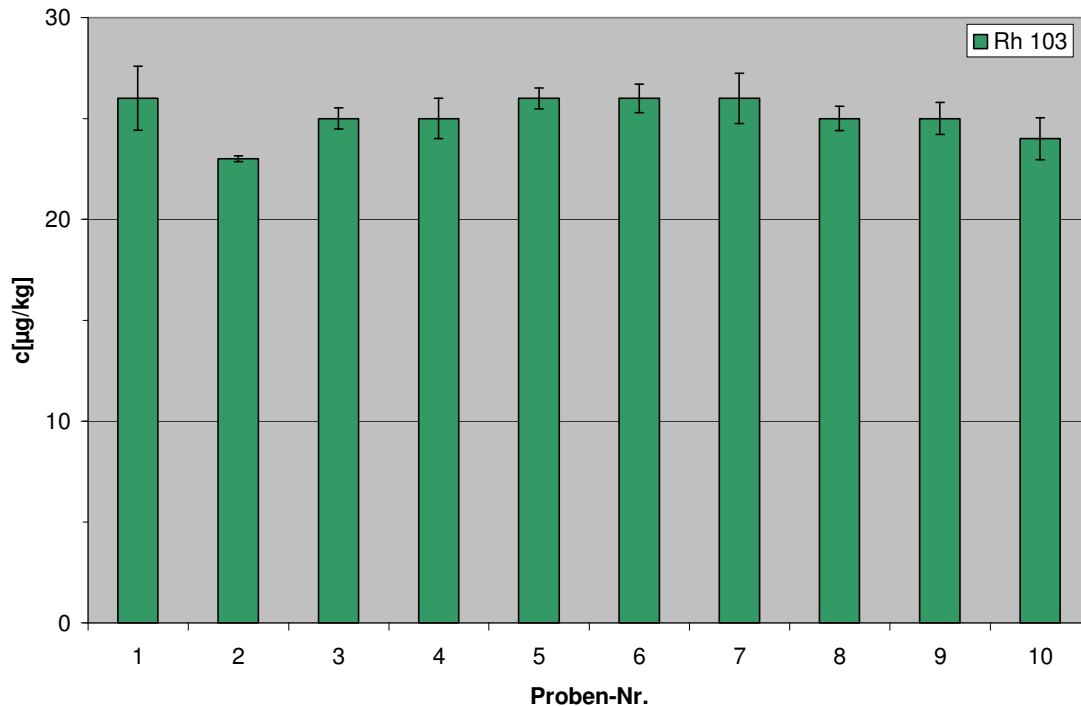


Abb. 17: Rh-Konzentrationen nach Königswasserauflösung der unversetzten Probe und der ICP-MS-Messung

Beim Vergleich der Pd-Massen, in Abb. 15, wird ersichtlich, dass die Konzentration der Isotope Pd105 weit über den Konzentrationen der Isotope Pd106 und Pd108 liegt. Die durchschnittlichen Konzentrationen der 10 Proben betragen 80 µg/kg bei Pd106 und 59 µg/kg bei Pd108. Im Vergleich dazu beträgt die Konzentration der Masse Pd105 405 mg/kg. Die starken Interferenzen des Isotops Pd105 sind deutlich sichtbar und werden höchstwahrscheinlich durch Sr und Cu hervorgerufen. Die Klärschlammprobe enthält 173 mg/kg Sr und 235 mg/kg Cu. Die elementaren Interferenzen der einzelnen Isotope werden automatisch vom Gerät korrigiert. Die Störung durch Oxide wird hierbei nicht berücksichtigt, doch der Einfluss der Interferenzen von $^{88}\text{Sr}^{16}\text{O}$ und $^{40}\text{Ar}^{65}\text{Cu}$ wird hier deutlich sichtbar. Ein Pd-Wert von über 400 µg/kg wäre in einer Klärschlammprobe in dieser Region sehr unwahrscheinlich. Auch bei den anderen Pd-Isotopen sind Interferenzen durch Matrixverbindungen vorhanden, die jedoch auf den ersten Blick nicht sichtbar sind. Wenn eine Störung vorliegt, so muss sie bei allen Aufschlüssen zu gleichem Anteil vorliegen, weil die Ergebnisse von allen Aufschlüssen im vergleichbaren Bereich liegen. Eine geringe Veränderung der Konzentration des interferierenden Elementes wirkt sich stark auf den Endwert des Analyten aus.

Die Ergebnisse der gemessenen Platinisotope (Pt194, Pt195, Pt196) sind fast identisch. Die durchschnittlichen Konzentrationen für alle Pt-Isotope betragen ca. 63 µg/kg. Die Platinwerte lassen nicht auf eine Störung schliessen.

Die Konzentrationen der Rh103-Masse betragen bei allen Proben ca. 25 µg/kg. Bei Rh ist eine sehr gute Reproduzierbarkeit vorhanden. Eine Störung kann hierbei durch $^{206}\text{Pb}^{2+}$ und $^{87}\text{Sr}^{16}\text{O}$ hervorgerufen werden. Die Berücksichtigung der Interferenzen wird im Abschnitt 3.3.2 aufgeführt.

5.1.2 Vergleich veraschter und unveraschter Klärschlammprobe am ICP-MS

Die Entfernung des organischen Anteils durch Veraschen führt zu einer Anreicherung der Probe und zum anderen zur Reduzierung möglicher Störungen durch organische Bestandteile. Es stellt sich die Frage, ob Verluste bei den zu analysierenden Platinmetallen auftreten. Während der Oxidation der organischen Verbindung bei 600 °C könnten leichtflüchtige Chloride von PGM verdampfen.

Die Proben werden am ICP-MS ohne mathematische Korrektur vermessen. Die Ergebnisse der jeweils fünf Aufschlüsse werden in Abb. 18 dargestellt.

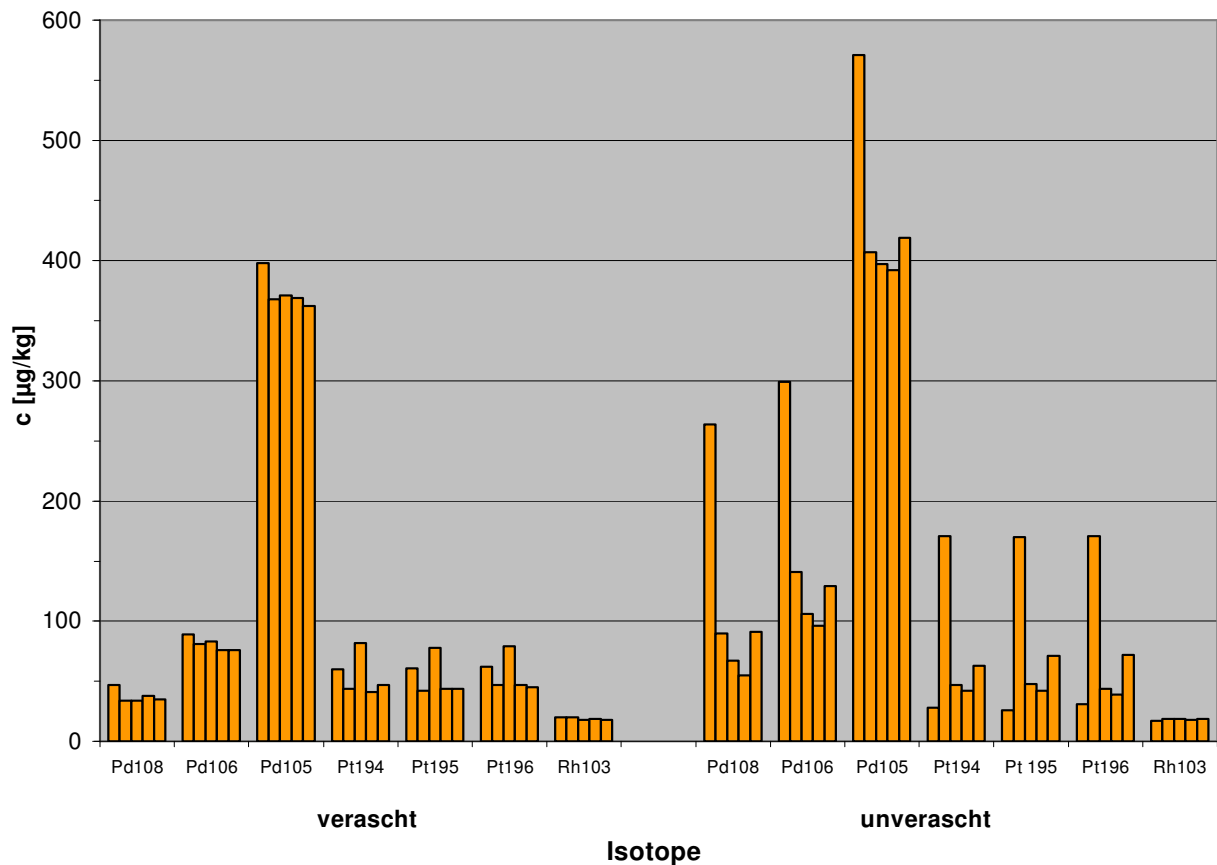


Abb. 18: Königwasseraufschluss und ICP-MS-Messung veraschter und unveraschter Probe

Der Unterschied zwischen der veraschten und unveraschten Klärschlammprobe liegt auf den ersten Blick darin, dass bei der veraschten Probe innerhalb der Messreihe weniger Schwankungen festzustellen sind. Die unveraschte Probe zeigt vermehrt Ausreisser, was darauf hinweist, dass die unbehandelte Probe stärker durch die vorhandene Matrix beeinflusst

wird als die veraschte Probe. Insgesamt liegen die RSD beider Proben in vergleichbarem Bereich. Die maximale RSD beträgt bei der veraschten Probe 12,6 %. bei der unveraschten 14,1 %.

Beim Vergleich der veraschten Probenwerte mit den vorherigen Ergebnissen aus Kap. 5.1.1 werden die Unterschiede schon deutlich geringer. Die grösste Abweichung innerhalb der drei Aufschlussreihen sind bei Pd zu sehen. Bei allen Proben zeigt sich die Masse Pd105 ungeeignet für die Messung, mit einer Konzentration von 437 µg/kg. Aus den Daten des Königswasseraufschlusses wird ersichtlich, dass die Veraschung keinen Einfluss auf die Ergebnisse der Platingruppenelemente hat. Die Durchschnittswerte der Aufschlüsse werden in Tab. 26 dargestellt.

Tab. 26: Durchschnittliche Konzentrationen der Mehrfachaufschlüsse in µg/kg

Probe	Pd108	Pd106	Pd105	Pt194	Pt195	Pt196	Rh103
verascht-a (N=5)	38	81	374	55	54	56	19
unverascht-a (N=5)	113	154	437	70	71	71	18
unverascht-b (N=10)	59	80	405	63	64	62	25

N: Anzahl der Aufschlüsse, a: Ergebnisse aus Kap. 5.1.2, b: Ergebnisse aus Kap. 5.1.1

Die Ergebnisse zeigen, dass der Veraschung bei allen Proben keinen Einfluss auf das Ergebnis hat. Die Vermutung einer schlechteren Reproduzierbarkeit aufgrund des unvollständigen Aufschlusses und Verlust der Platinmetalle durch Veraschung im Ofen zur Entfernung des Kohlenstoffanteils wird damit nicht bestätigt. Beim Säureaufschluss bleibt ein unlöslicher Rückstand übrig. Die PGE in der Klärschlammprobe werden durch den Königswasseraufschluss zum grössten Teil in Lösung gebracht, weil der grösste Anteil der Platinmetalle in elementarer Form in der Probe vorzufinden ist. Die direkte Messung der Probe am ICP-MS bringt jedoch die Störungen durch Interferenzen beim Pd mit, die entweder durch mathematische Korrektur oder vorherige Anreicherung behoben werden müssen.

Eine mathematische Korrektur wird bei Palladium in der unbehandelten Klärschlammprobe aufgrund der variierenden Matrixzusammensetzung erschwert. Die Ergebnisse geben deutlich unterschiedliche Konzentrationen, obwohl die Bedingungen bei allen Proben gleich gehalten werden.

Messung der Säureaufschlüsse mit GF-AAS

Die Königswasseraufschlüsse werden aufgrund der sehr niedrigen PGE-Konzentrationen ohne Verdünnung mit GF-AAS analysiert. Hierbei werden für Pt und Pd Konzentrationen im Bereich von 400 bis 6000 µg/kg erhalten. Die Ergebnisse liegen weit oberhalb der Werte, die erwartet werden. Es werden keine stabilen Signale in Form einer Gaußkurve erhalten. Die Signalformen deuten mehr auf ein starkes Rauschen hin. Bei den Wiederholmessungen werden stark voneinander abweichende Ergebnisse erzielt. Der hohe Säureanteil wirkt sich extrem negativ auf das Graphitrohr aus. Nach wenigen Messreihen zeigen sich Beschädigungen am Probeneinführungsrohr und der Einbau neuer Rohre ist unumgänglich.

Zur Analyse der Platinmetalle aus Umweltproben im Spurenbereich ist die GF-AAS ebenfalls geeignet. Zur Bestimmung von Umweltproben ist eine Anreicherung der Analyte erforderlich.

5.2 Analyse der Klärschlammprobe nach Mikrowellenaufschluss

5.2.1 Aufschluss unveraschter Klärschlammprobe und Messung mit ICP-MS

Die unveraschten Klärschlammproben werden mittels Mikrowelle und Königswasser aufgeschlossen. Die zwölf Proben werden vorbereitet und analysiert. Um Kontaminationen aus Lösungsmitteln auszuschliessen wird die Blindlösung analysiert. Die resultierenden Konzentrationen verdeutlichen die Reinheit der benutzten Säuren und sind vernachlässigbar klein. Bei den Konzentrationen werden keine mathematischen Korrekturen ausgeführt.

In den folgenden Abbildungen (Abb. 19, Abb. 20, Abb. 21) werden die erzielten Ergebnisse wiedergegeben.

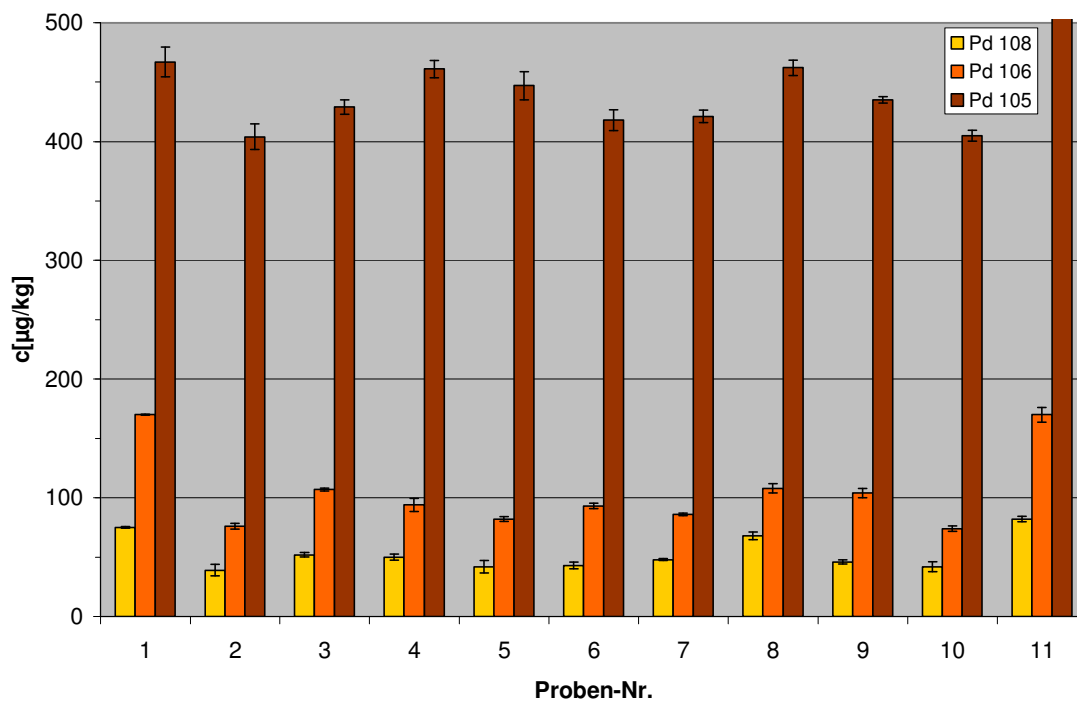


Abb. 19: Pd-Konzentrationen nach Mikrowellenaufschluss und ICP-MS-Messung der unveraschten Proben

Die durchschnittliche Konzentration des Isotops Pd108 liegt bei ca. 50 µg/kg. Die Konzentration des Isotops Pd106 ist etwa doppelt so gross und liegt bei ca. 100 µg/kg. Das Isotop Pd105 mit 450 µg/kg ergibt die zehnfache Menge im Vergleich zu Pd108 und weicht damit analog zum Königswasseraufschluss stärker von der Masse Pd108 und Pd106 ab. Der Grund kann darin liegen, dass Pd105 von der Matrix sehr stark beeinflusst wird.

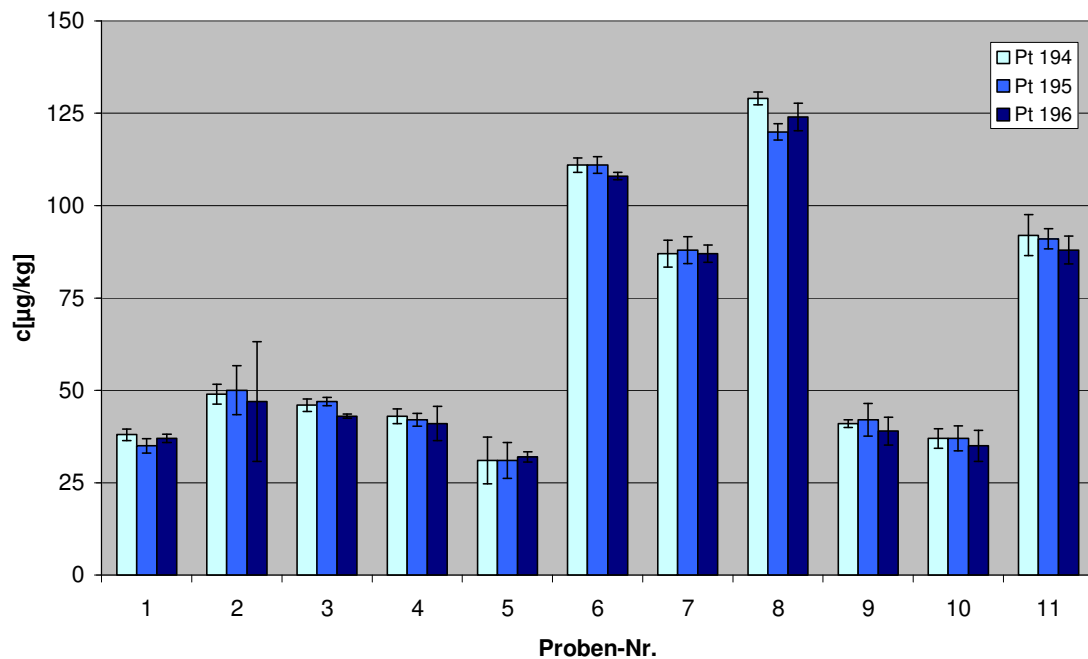


Abb. 20: Pt-Konzentrationen nach Mikrowellenaufschluss und ICP-MS-Messung der unveraschen Proben

Der Vergleich der Ergebnisse bei den Platinisotopen Pt(194, 195, 196) untereinander zeigt keine grossen Unterschiede. Grosse Unterschiede tauchen bei den Konzentrationen zwischen den einzelnen Proben auf. Die Pt-Ergebnisse der Proben 6, 7, 8 und 11 mit den Konzentrationen 87 bis 129 µg/kg liegen weit oberhalb der Ergebnisse der anderen Proben mit 31 bis 50 µg/kg. Die durchschnittliche Konzentration aller Proben liegt bei 63 µg/kg. Die Aufschlüsse mit erhöhten Pt-Konzentrationen werden höchstwahrscheinlich kontaminiert.

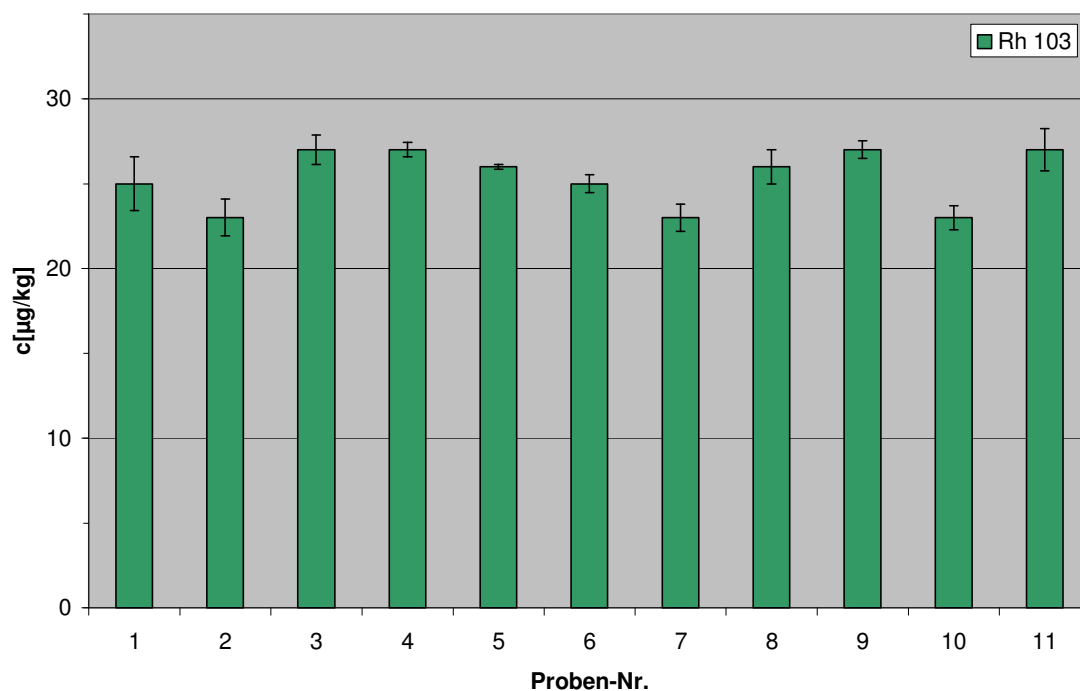


Abb. 21: Rh-Konzentrationen nach Mikrowellenaufschluss und ICP-MS-Messung der unveraschen Proben

Rh103 zeigen keine grossen Abweichungen (Abb. 21). Die Rh-Konzentrationen liegen bei allen Proben bei ca. 25 µg/kg.

5.2.2 MW-Aufschluss veraschter und unveraschter Probe und Messung mit ICP-MS

Die veraschte und unveraschte Klärschlammprobe wird mit Königswasser in der Mikrowelle aufgeschlossen und mittels ICP-MS vermessen. Die Ergebnisse der fünf Aufschlüsse werden im Anhang in Kapitel 5.2.2 aufgeführt. Die Blindwertmessungen zeigen, dass die Säurelösungen nicht kontaminiert sind. In Abb. 22 werden die Ergebnisse der veraschten und unveraschten Proben graphisch dargestellt.

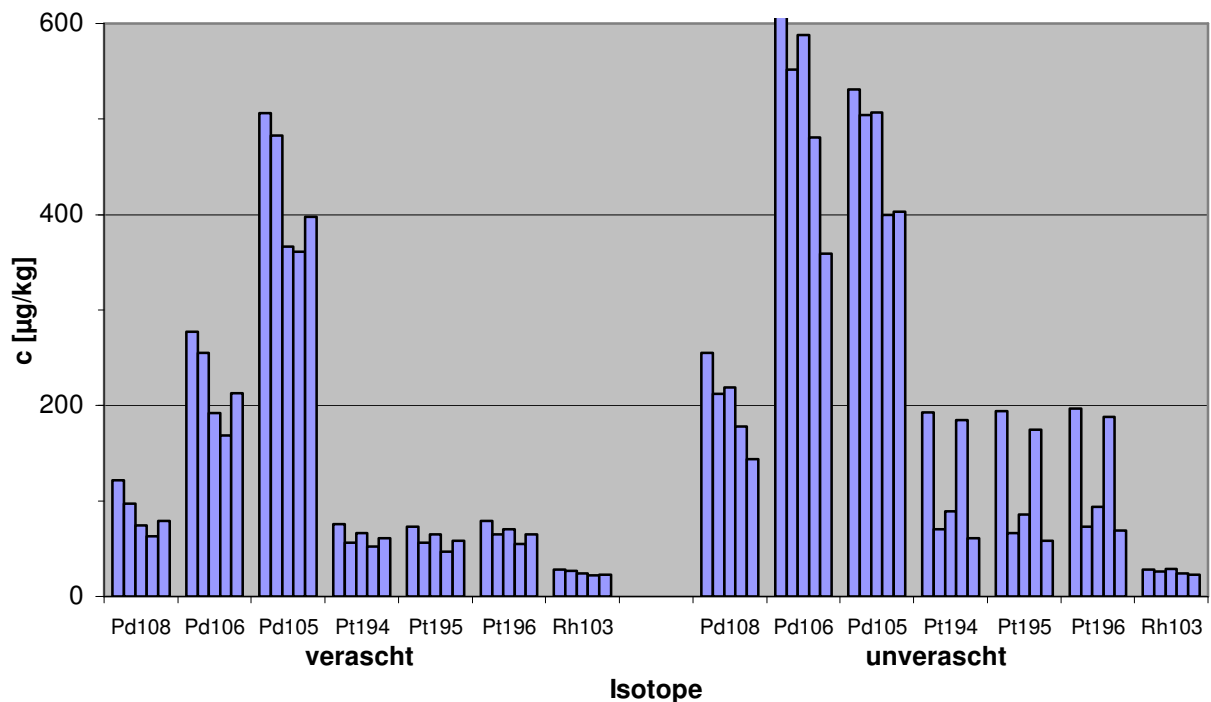


Abb. 22: Mikrowellenaufschluss (MW) veraschter und unveraschter Klärschlammprobe.

Der Vergleich veraschter und unveraschter Klärschlammproben zeigt, dass die jeweiligen Ergebnisse der Isotope für Pd und Pt der veraschten Proben weniger voneinander abweichen als die Werte der unveraschten Proben. Vor allem bei Platin ist deutlich erkennbar, dass der organische Anteil der Matrix in der unveraschten Probe einen Einfluss auf die Messung ausübt. Nur bei Rh sind die Ergebnisse der Wiederholungsaufschlüsse beider Proben identisch. Die Werte nach dem Mikrowellenaufschluss sind vergleichbar mit den Ergebnissen nach dem Königswasseraufschluss im Abschnitt 5.1.2.

5.2.3 Optimierung der Säuremischung und Mikrowellenaufschlüsse veraschter und unveraschter Klärschlammproben (Säure- und Einwaage-Optimierung)

Zur besseren Übersicht wurde die Zusammensetzungen der Säuremischungen sowie die Probeneinwaagen mit den Probennummern in Tab. 25 im Abschnitt 4.7.1 zusammengefasst dargestellt. Die detaillierte Ausführung ist im Anhang in Kapitel 5.2.3 zu finden.

Um den Einfluss der Probeneinwaage und des Probenzustandes (verascht und unverascht) zu untersuchen, werden 0,5 g und 1,0 g des Klärschlammes aufgeschlossen. Als Säuren werden HNO_3 , HCl , HF verwendet. Ebenfalls wird der Zusatz von H_2O_2 untersucht. Die Zusammensetzung der Säuremischungen wird variiert, wobei das Gesamtvolumen der Säuremischung maximal 14 ml betragen darf.

In den folgenden Abbildungen (Abb. 24, Abb. 25, Abb. 26) werden die Konzentrationen der veraschten und unveraschten Probe wiedergegeben. Bei Pd108, Pd106 erfolgt eine Cd- und bei Pt196 eine Hg-Korrektur. Die Korrektur auf Oxide, mit ermittelten Korrekturfaktoren, erfolgt im Kap. 6.3. Regelmässig bei jeder Versuchsreihe werden Blindlösungen analysiert, um Kontaminationen durch Lösungsmittel auszuschliessen.

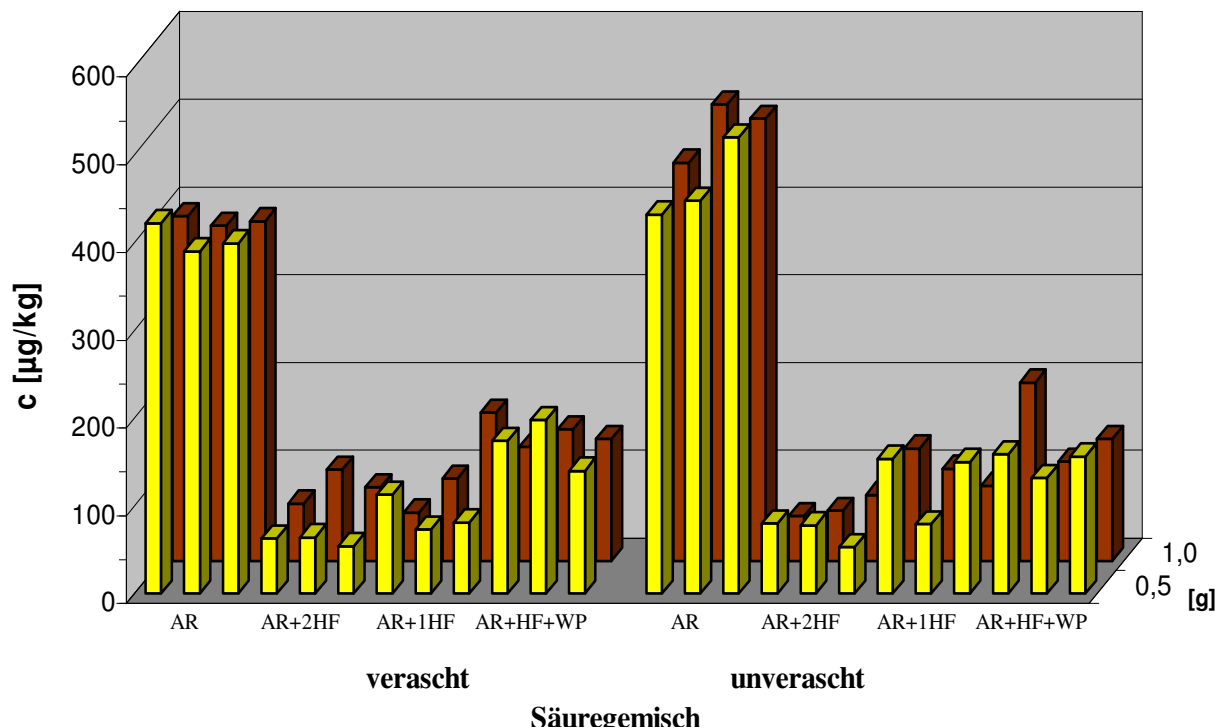


Abb. 23: Pd 105-Konzentrationen der veraschten und unveraschten Probe bei 0,5 g und 1,0 g Einwaage.

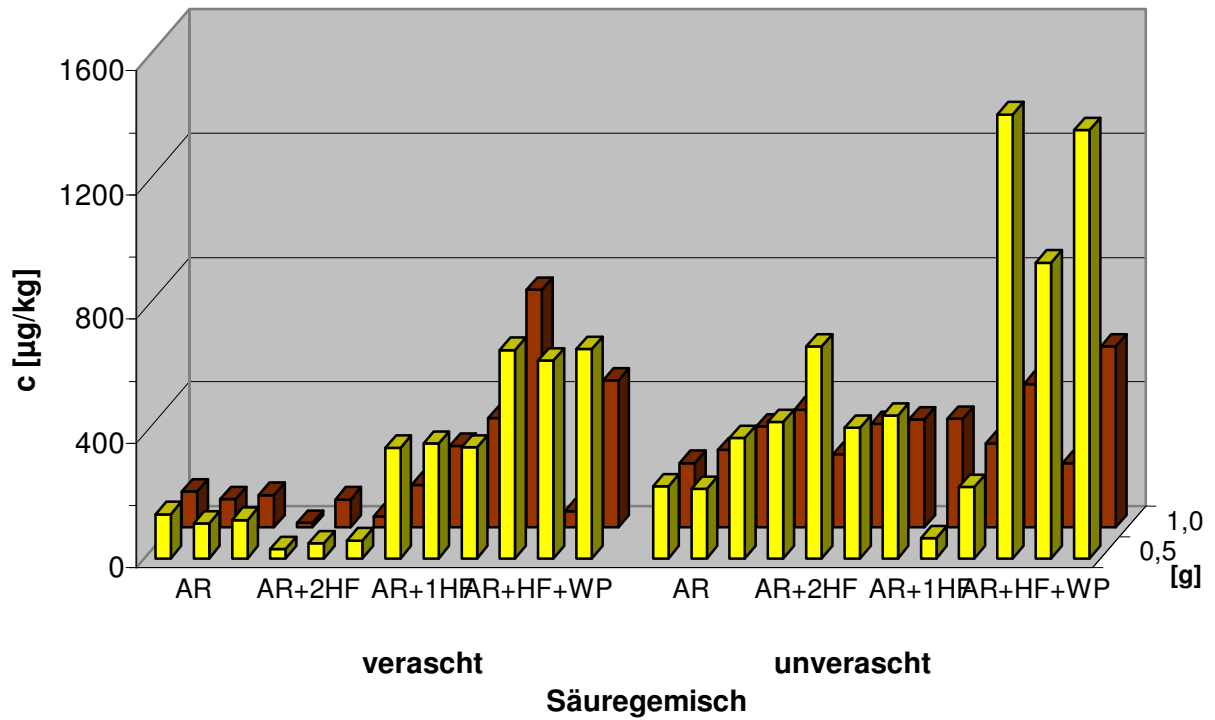


Abb. 24: Pd 106-Konzentrationen der verashten und unverashten Probe mit 0,5 g und 1,0 g Einwaage

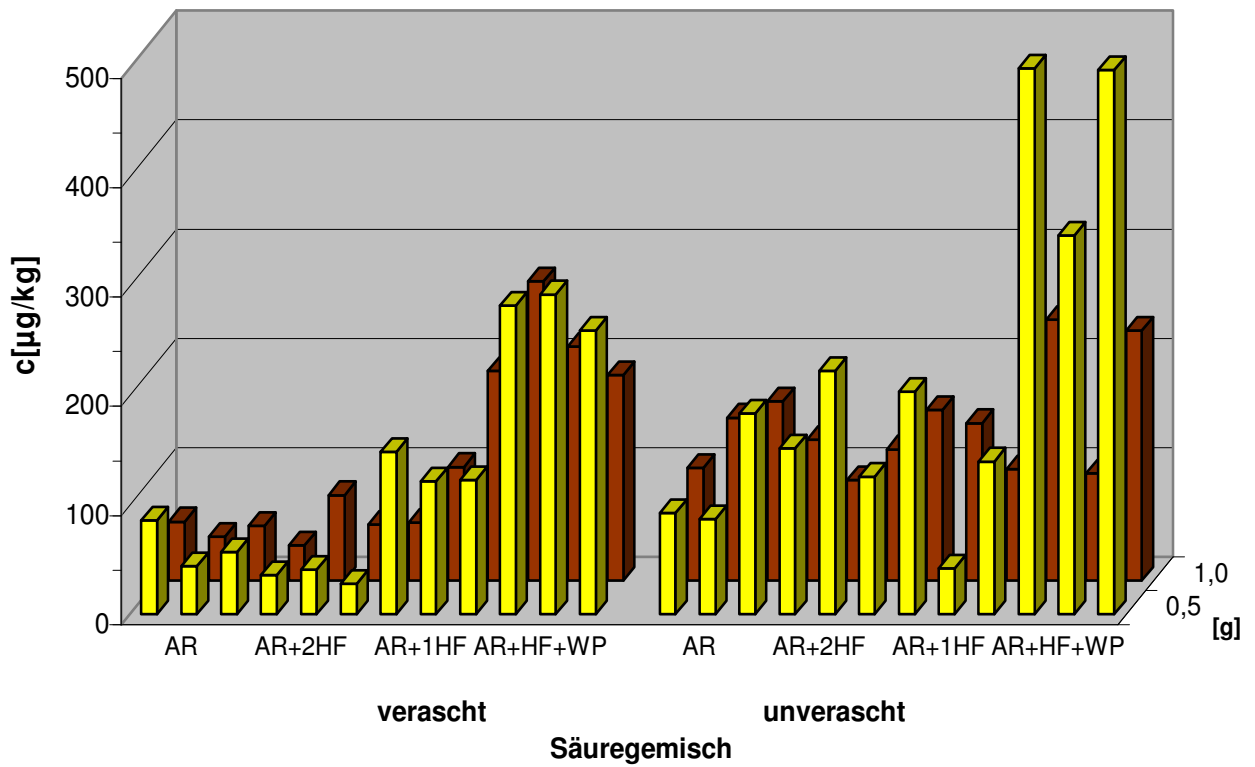


Abb. 25: Pd 108-Konzentrationen der verashten und unverashten Probe mit 0,5 g und 1,0 g Einwaage

Bei der Pd-Bestimmung ist der starke Einfluss der Matrix auf die Ergebnisse bei allen Isotopen deutlich sichtbar. Der Vergleich veraschter und unveraschter Proben bei verschiedenen Säuremischungen zeigen keine gravierenden Unterschiede zwischen den einzelnen Isotopen Pd105, Pd106 sowie Pd108. Die Zunahme der Einwaage ist mit einer Intensitätserhöhung bei Pd106 verbunden. Die Pd-Massen beider Probenarten, verascht und unverascht, werden von der Matrix stark interferiert. Die starken Schwankungen lassen die erzielten Ergebnisse nicht als sinnvolle Daten zur quantitativen Analyse ansehen. Es ist schwierig aus den Ergebnissen die geeignete Säuremischung für den Aufschluss festzulegen. Wichtig für die nachfolgende mathematische Korrektur ist, dass die Werte bestimmter Aufschlüsse konstant bleiben. Zur Bestimmung der Pd-Masse müssen die Konzentrationen der Störionen bestimmt und genau berücksichtigt werden. In der Versuchsreihe wird gezeigt, dass die Pd-Bestimmung ohne Entfernung der Matrix nicht durchzuführen ist.

Im Gegensatz zu Pd ist bei Pt eine Übereinstimmung der Ergebnisse zu beobachten. Das wird aus Abb. 26, Abb. 27 und Abb. 28 ersichtlich. Innerhalb eines Säureaufschlusses und den beiden Einwägen 0,5 g und 1,0 g liegen die Konzentrationen der einzelnen Isotope Pt194, Pt195 und Pt196 bei der veraschten Probe nahe beieinander. Im Vergleich zum Königwasseraufschlüssen sind bei den Pt-Isotopen verstärkte Schwankungen der unbehandelten Probe zu beobachten.

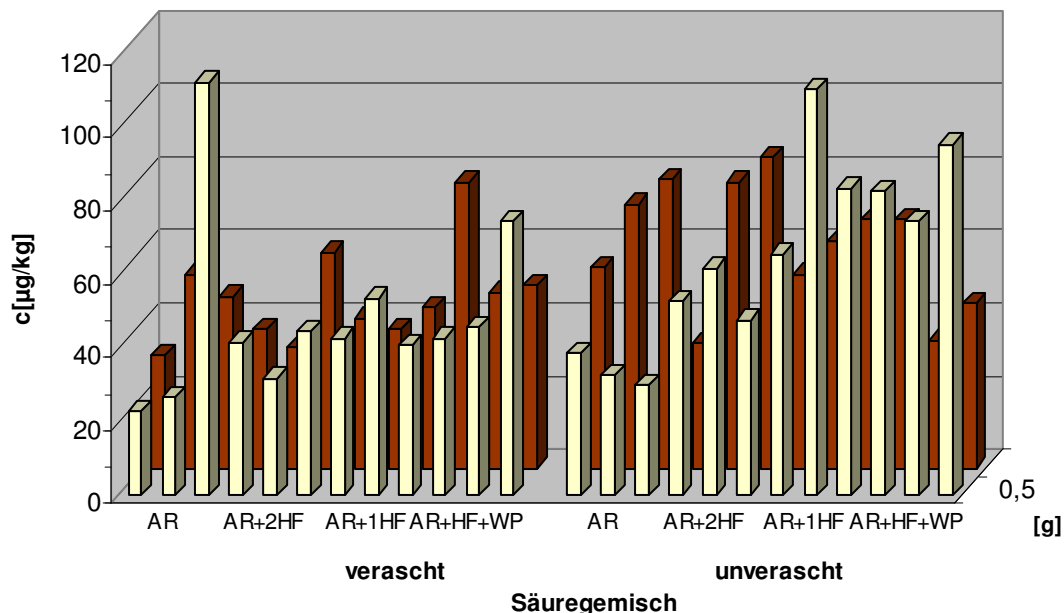


Abb. 26: Pt194-Konzentrationen der veraschten und unveraschten Probe mit 0,5 g und 1,0 g Einwaage

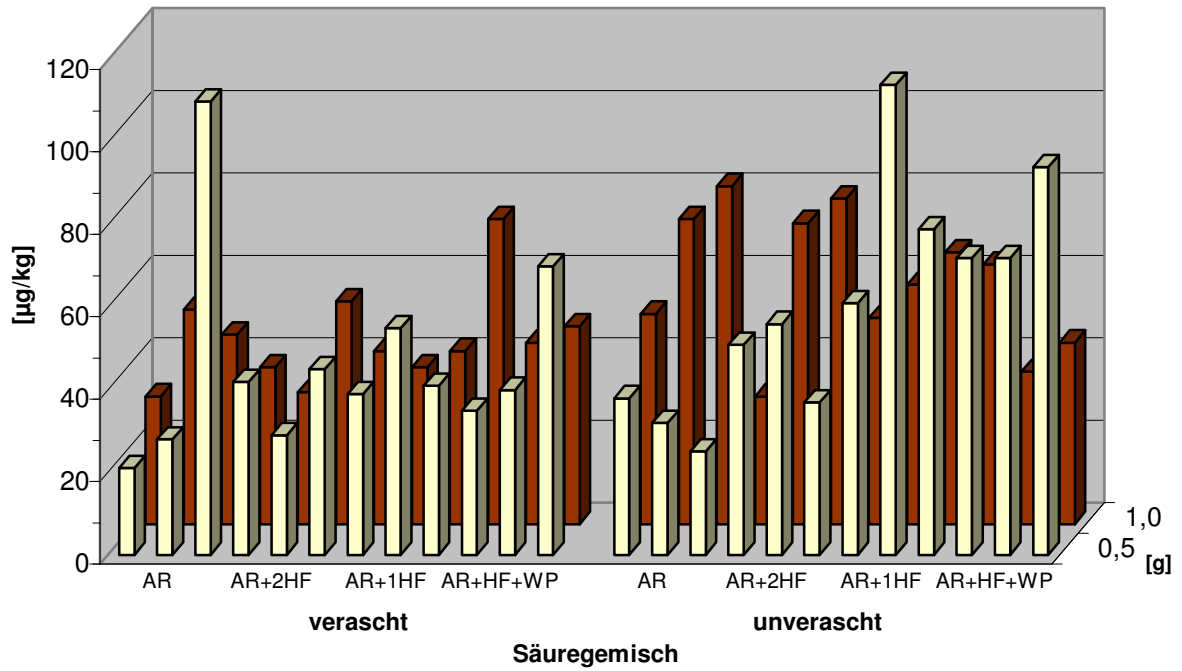


Abb. 27: Pt195-Konzentrationen der verashten und unverashten Probe mit 0,5 g und 1,0 g Einwaage

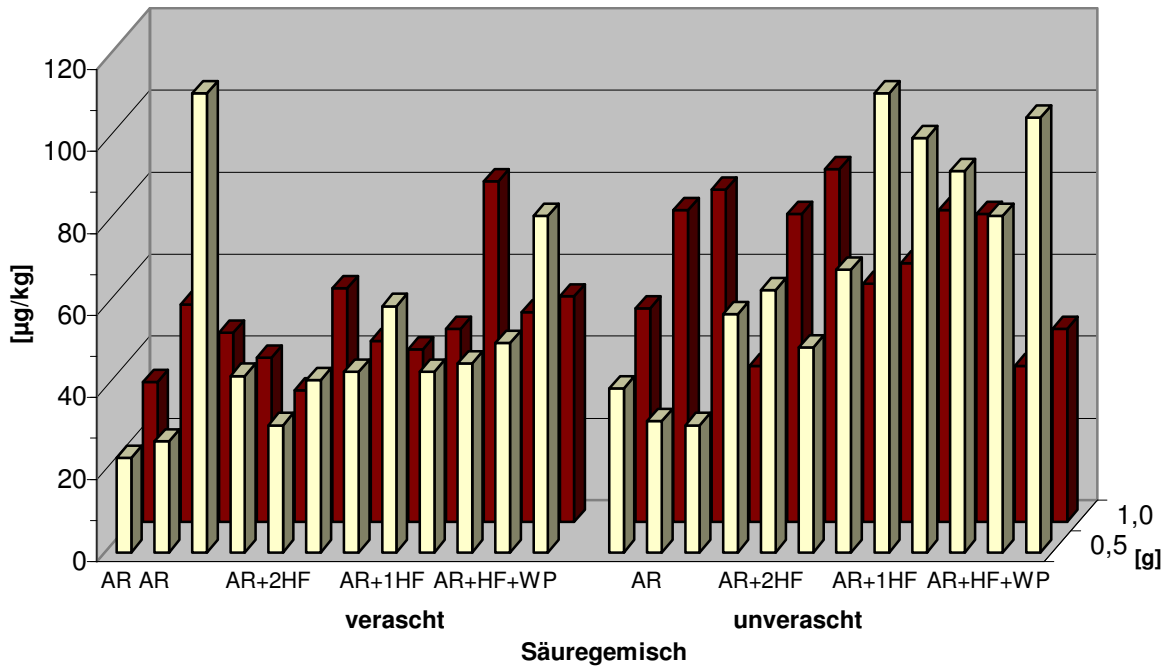


Abb. 28: Pt196-Konzentrationen der verashten und unverashten Probe mit 0,5 g und 1,0 g Einwaage

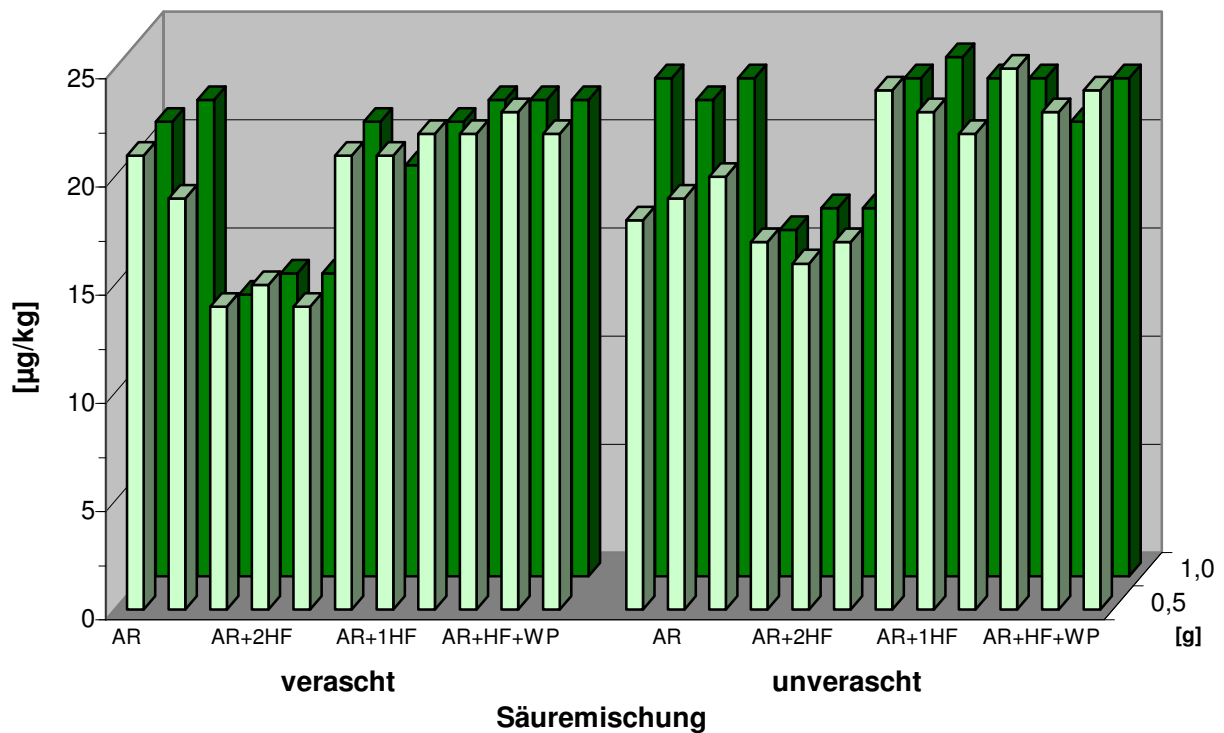


Abb. 29: Rh103-Konzentrationen der veraschten und unveraschten Probe mit 0,5 g und 1,0 g Einwaage

Die Ergebnisse des Isotops Rh103 sind bei beiden Proben nahezu identisch. Es sind keine beobachtbaren Unterschiede festzustellen. Die verschiedenen Säuremischungen wirken sich auf die Rh-Bestimmung nicht erwähnenswert aus.

Die Mittelwerte aus den jeweils drei Säureaufschlüssen werden in den Abbildungen Abb. 30, Abb. 31 und Abb. 32 zusammengefasst dargestellt. Die Ergebnisse der vier Säuremischungen bei Einwaagen von 0,5 g und 1,0 g, in verschiedenen Farben aufgeführt, verdeutlichen erneut die Problematik bei der Pd-Analyse und bestätigen die fast störungsfreie Pt- und Rh-Bestimmung bei veraschten Proben.

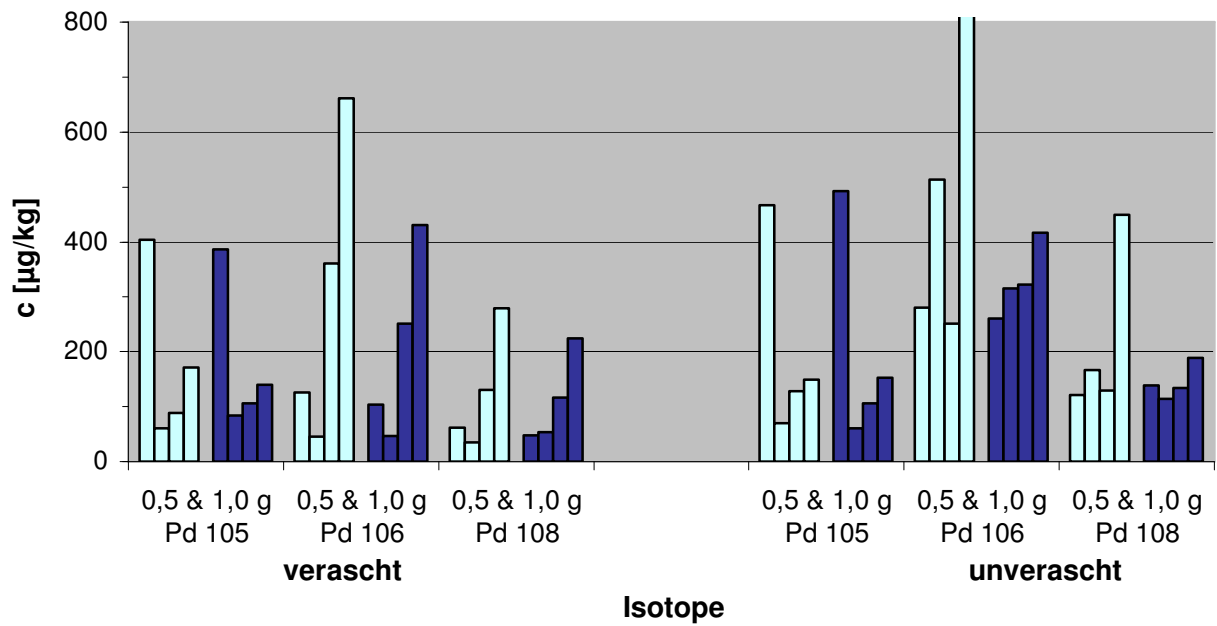


Abb. 30: Pd-Mittelwerte aus drei Wiederholungsaufschlüssen der Säuremischungen nach der ICP-MS-Messung (s. Abb. 22-24)

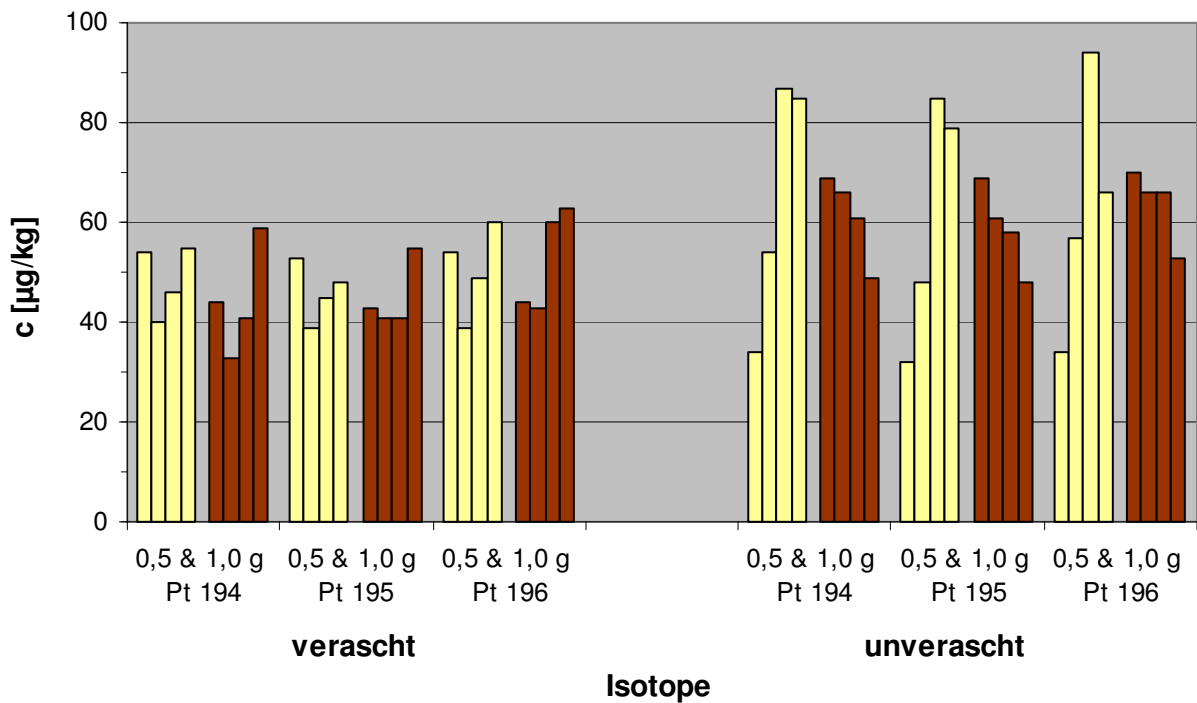


Abb. 31: Pt-Mittelwerte aus drei Wiederholungsaufschlüssen der Säuremischungen nach der ICP-MS-Messung (s. Abb. 25-27)

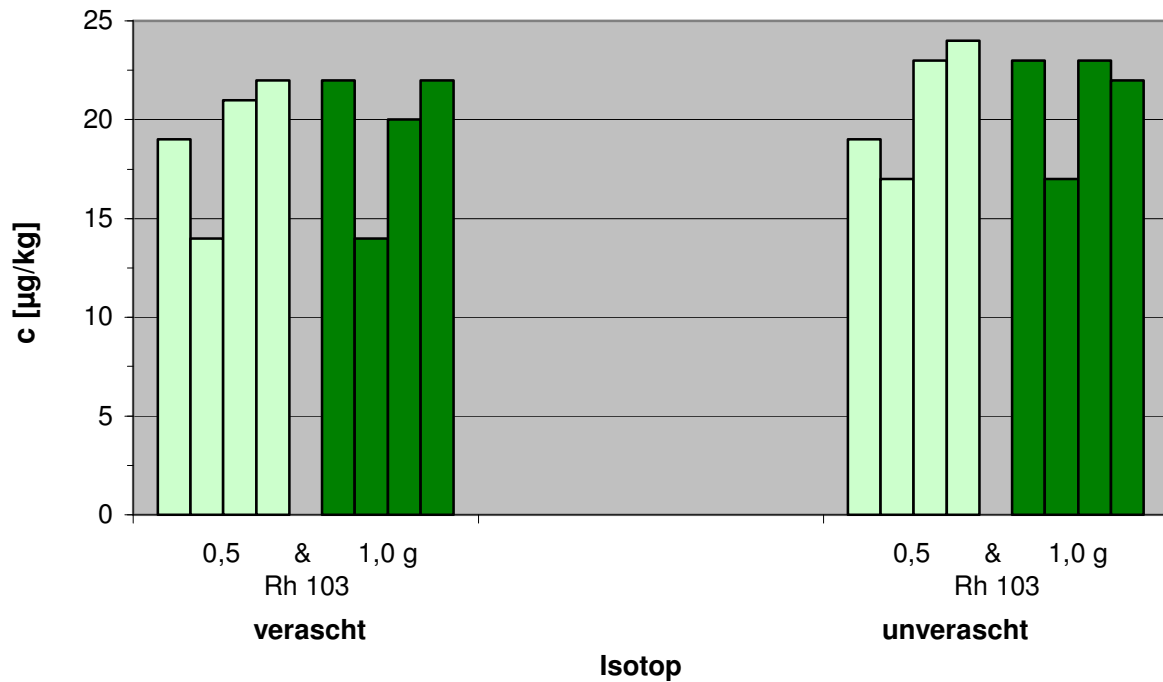


Abb. 32: Rh-Mittelwerte aus drei Wiederholungsaufschlüssen der Säuremischungen nach der ICP-MS-Messung (s. Abb. 28)

Bestimmte mathematische Korrekturen werden bei den entsprechenden Isotopen berücksichtigt. Es erfolgt bei Pd108, Pd106 eine Cd-Korrektur und bei Pt196 eine Hg-Korrektur.

Der Vergleich der Säuremischungen lässt keine bestimmte Zusammensetzung vorteilhaft erscheinen. Bei Pt und Rh ergeben alle angewendeten Säuremischungen, ausser Ar+2HF, vergleichbare Ergebnisse. Im Verlauf der Messreihe hat sich gezeigt, dass sich HF negativ auf das ICP-MS-Gerät auswirkt. Bei diesen Lösungen mussten die Messungen öfter wiederholt und die Zerstäubereinheit über längere Zeit mit Wasser durchgespült werden. Für die weiteren Probenvorbereitungen wird aus diesem Grund kein HF benutzt. Die nächstfolgenden Aufschlüsse werden mit Königswasser und einer Mischung aus Königswasser und H₂O₂ durchgeführt.

5.2.4 Interferenzen in der ICP-Massenspektrometrie

Mikrowellen-Aufschlüsse der Klärschlammprobe ohne Korrekturfaktor

Die Ergebnisse der Untersuchungen von unveraschten Klärschlammproben, aufgeschlossen mit Königswasser (AR) und AR+H₂O₂, werden in Abb. 33 aufgeführt. Alle Platinisotope werden aufgrund der sehr geringen Hf-Konzentrationen störungsfrei analysiert. Zur Bestimmung der Pd-Isotope 105, 106 und 108 sowie Rh103 werden die Interferenzen verursachenden Elemente (Y, Sr, Cu, Zr, Mo und Mn) bei der Probenmessung mit erfasst, damit die mathematische Korrektur anschliessend vorgenommen werden kann. Nach Bestimmung der Korrekturfaktoren der störenden Isotope werden die korrigierten Konzentrationen in Abb. 33 ebenfalls angegeben.

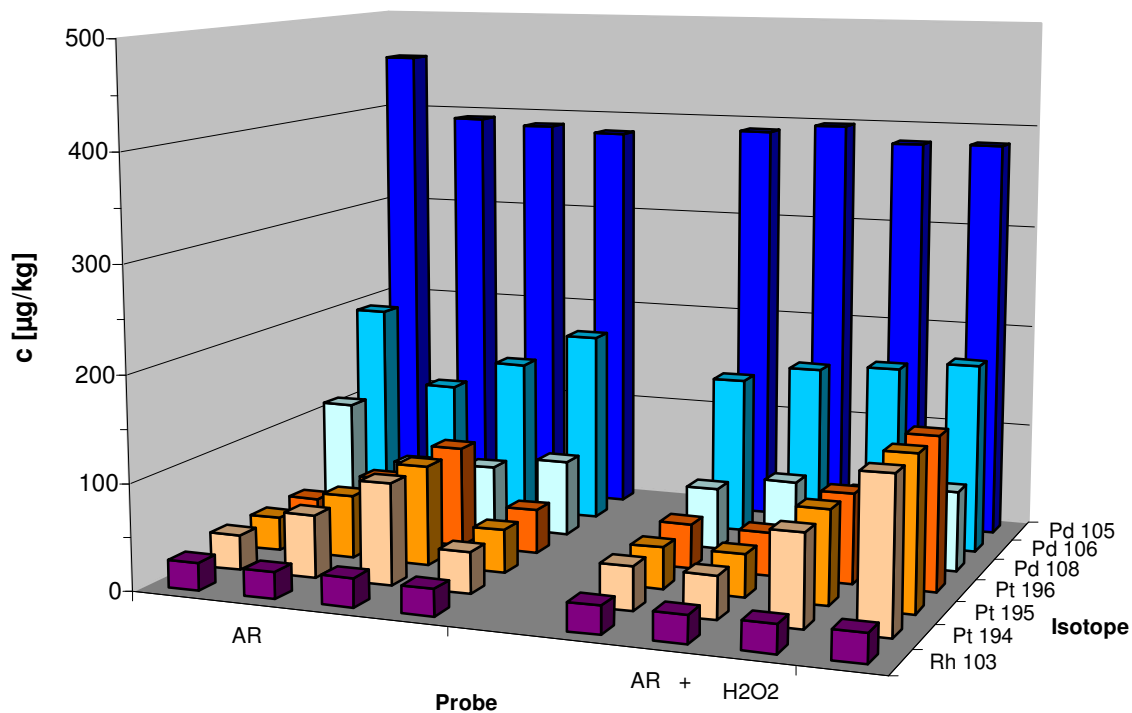


Abb. 33: Mikrowellen-Aufschlüsse der unveraschten Klärschlammprobe mit AR und AR+H₂O₂, ohne Berücksichtigung des Korrekturfaktors.

Innerhalb der Pd-Isotope eines Aufschlusses sind deutliche Konzentrationsunterschiede festzustellen. Die Pd105 Konzentration mit ca. 400 µg/kg bei allen Aufschlüssen ist viel zu hoch um als Endwert zu gelten. Bei Pd106 und Pd108 liegen die fast gleichbleibenden Ergebnisse von ca. 180 und 80 µg/kg im realistischen Bereich. Alle Pd-Isotope werden

interferiert (siehe Anhang Tab. 5.2.4). Die Ergebnisse der Pt-Isotope einer Aufschlussreihe sind identisch.

Mikrowellen-Aufschlüsse der Klärschlammprobe mit Korrekturfaktor

Der Einfluss der einzelnen sowie die Summe der Korrekturfaktoren, d.h. die Stärke der Störung der interferierenden Elemente zu den jeweiligen Massen von Pd und Rh, wird in Tab. 27 dargestellt. Die Erreichung der Korrekturfaktoren wird in Kap. 3.3.3 aufgeführt. Die nicht korrigierten Daten, die Konzentrationen aus Abb. 33 sowie die korrigierten Ergebnisse werden in Tab. 28 aufgeführt.

Tab. 27: Korrekturfaktoren zu den interferierenden Elementen (X).

Faktor Nr.	Pd 105		Pd 106		Pd 108		Rh 103	
	X	105/X	X	106/X	X	108/X	X	103/X
1	⁸⁹ Y	0,012406	⁸⁹ Y	0,001792	⁹⁰ Zr	0,007477	⁸⁸ Sr	5,974E-05
2	⁸⁸ Sr	0,000147	⁹⁰ Zr	0,022427	⁹⁵ Mo	0,005231		
3	⁶³ Cu	0,000034			⁵⁵ Mn	6,1E-06		

Tab. 28: Korrigierte (k) und nicht korrigierte (n.k.) Konzentrationen von Pd und Rh, [µg/kg].

Probe	c [Pd 108] (korr.) [µg/kg]	c [Rh 103] (korr.) [µg/kg]	c [Pd 108] (n.k.) [µg/kg]	c [Rh 103] (n.k.) [µg/kg]
Aqua Regia Probe 1-4	68	16	113	26
	20	16	58	25
	13	17	61	27
	13	15	73	25
AR + H ₂ O ₂ Probe 6-9	8	16	59	26
	18	16	72	26
	10	17	67	26
	18	17	76	27

Die einzelnen Konzentrationen der drei Pd-Isotope weichen innerhalb der Aufschlussreihe voneinander ab. In Tab. 28 werden die korrigierten Werte von Pd108 angegeben. Nach Berücksichtigung der Störungen werden bei Pd105 und Pd106 sogar negative Werte erhalten (s. Anhang). Bei Pd105 nimmt die Stärke der Interferenz von Y über Sr zu Cu ab. Nach Berücksichtigung des Y-Korrekturfaktors wird das Ausgangsergebnis um mehr als 1/3 vermindert. Im Gegensatz dazu ist der Einfluss von Sr viel geringer und von Cu vernachlässigbar klein. Die Störung bei Pd106 wird vor allem durch Zr hervorgerufen, Y übt hier einen sehr geringen Effekt aus. Diese beiden Isotope eignen sich definitiv nicht zur Bestimmung der Pd-Konzentration durch mathematische Korrektur.

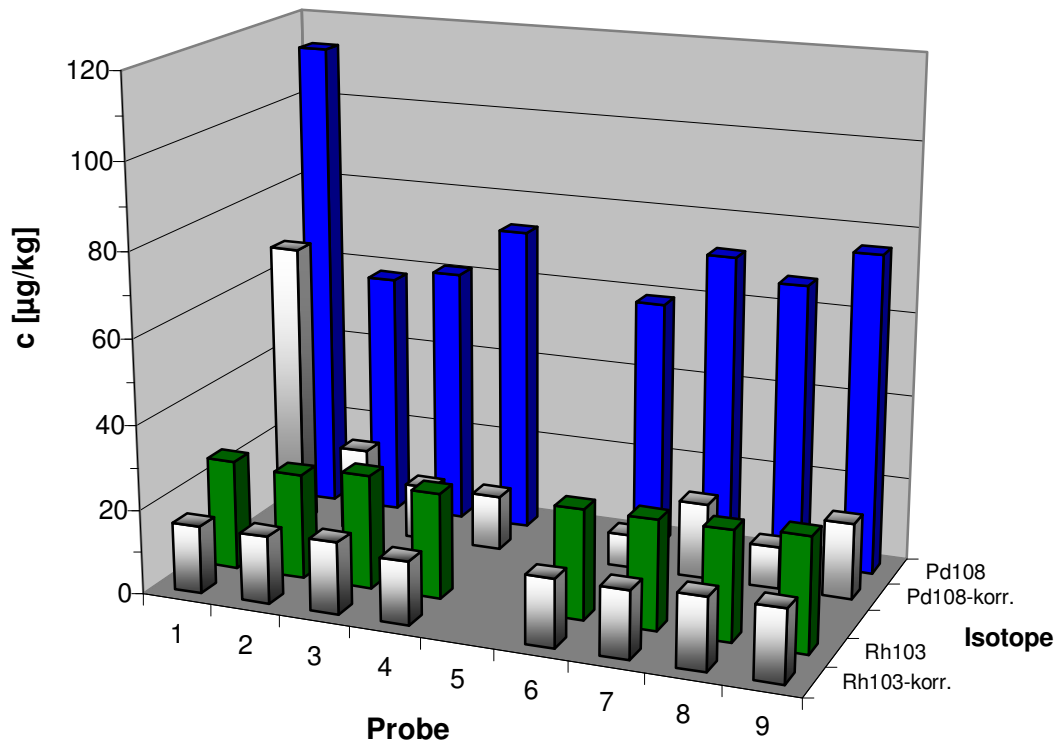


Abb. 34: Darstellung der korrigierten und nicht korrigierten Konzentrationen.

Pd108 wird am stärksten vom Element Zr gestört. Der Einfluss von Mo ist geringer und Mn kann unberücksichtigt bleiben. Die Ergebnisse des Pd108-Isotops liegen alle im positiven Bereich. Der Konzentrationsbereich liegt zwischen 7 und 63 µg/kg. Pd108 zeigt den geringsten Fehlereinfluss, die Unterschiede der einzelnen Konzentrationen sind gross, und somit eignet sich dieses Isotop ebenfalls nicht zur direkten Bestimmung von Palladium.

Die Konzentration von Rh 103 nimmt nach Berücksichtigung des Korrekturfaktors von ca. 25 µg/kg auf 16 µg/kg ab. Die Ergebnisse bleiben bei allen neun Aufschlüssen fast konstant.

Die Bestimmung der PGE mit dem ICP-MS unter Berücksichtigung der Korrekturfaktoren führt bei Palladium nicht zu verwertbaren Ergebnissen. Der Memoryeffekt und die genaue Bestimmung des Korrekturfaktors ist bei der Komplexität der Probenmatrix schwer in den Griff zu bekommen. Die Konstanz der Intensitäten der Blindlösung ist bei der Faktorbestimmung von immenser Bedeutung. Die erhöhten Intensitäten von Wiederholungsmessungen der Blindlösungen nach Probenmessungen bestätigen dies.

Die genaue Matrixzusammensetzung in jeder Probe spielt bei der Faktorberechnung eine sehr grosse Rolle. Die präzise Konzentrationsbestimmung der störenden Elemente ist zur Ermittlung des Korrekturfaktors von grosser Bedeutung. Aufgrund der erhöhten und abweichenden Konzentrationen der interferierenden Elemente in den einzelnen Proben wird

die Ermittlung des Korrekturfaktors erschwert. Bei jeder Probenlösung besteht die Notwendigkeit, die störenden Elementkonzentrationen zu bestimmen, da sich geringe Abweichungen auf den Korrekturfaktor und damit auf die PGE-Konzentration auswirkt.

5.3 Analyse der Klärschlammprobe nach Schmelzaufschluss und Anreicherung mit Tellur

Zur Bestimmung von PGE werden Feststoffproben teilweise mittels Schmelzverfahren aufgeschlossen. Die anschliessende Anreicherung mit Tellur ermöglicht die Entfernung der Matrix. Die Anwendbarkeit des Verfahrens wird bei Klärschlammproben, nach Bestätigung der Reinheit der verwendeten Chemikalien und Interferenzen von PGE am GF-AAS, untersucht.

5.3.1 Chemikalienreinheit

Untersuchung der Chemikalienreinheit

Zur Verringerung der Gefahr von Kontaminationen werden die zugesetzten Reagenzien untersucht. Die Blindlösung, bestehend aus Natriumperoxid und den entsprechenden Mengen an Tellurchlorid- und Zinnchloridlösung, wird nach der Anreicherung zusammen mit bidest. Wasser mit Hilfe von GF-AAS analysiert. In Tab. 29 werden die Ergebnisse der Untersuchungen beider Lösungen aufgeführt.

Tab. 29: Blindwertmessungen am GF-AAS

	Peak Fläche [cps] Blindlösung	Peak Fläche [cps] Wasserprobe
Pd	0,0013	0,0012
Rh	0,0016	0,0024
Pt	0,0009	0,0007
Ir	0,0010	0,0012

Blindlösung: Na₂O₂, TeCl₄ und SnCl₂

Der Vergleich zwischen der Blindlösung nach der Anreicherung und der Wasserprobe zeigt, dass keine Unterschiede zwischen den Intensitäten der beiden Lösungen vorhanden sind, d.h. Na₂O₂, Te- und Sn-Lösungen sind nicht mit PGE kontaminiert.

Einfluss von Nickel auf die GF-AAS-Messung

Bei den Schmelzaufschlüssen werden aufgrund der hohen Temperaturen die Tiegelmaterialien angegriffen und geringe Mengen in die Probelösungen überführt. Da für die Aufschlüsse neben Korund- auch Nickeltiegel benutzt werden, kann es zur Verunreinigungen der platinmetallhaltigen Endlösung durch Nickel kommen. Dies macht es notwendig, den möglichen Interferenzeffekten nachzugehen. Inwieweit Ni einen Einfluss auf die GF-AAS-Messungen hat und damit die Bestimmung der Elemente Pd, Pt und Rh stört, wird durch Analyse von Multielement-Standardlösungen mit- und ohne Ni-Zusatz (1,0 mg/l) untersucht. Dafür werden 20 µl der jeweiligen PGE-Multielementlösungen (20 µg/l) in das Graphitrohr injiziert und untersucht. In Tab. 30 werden die Mittelwerte der Signalflächen mit und ohne Zusatz von Ni verglichen.

Tab. 30: Ergebnisse der Absorptionen von PGE mit und ohne Zugabe von Nickel-Standardlösung.

Element	Signalfläche [cps] mit Ni	Signalfläche [cps] ohne Ni
Pd	0,0346	0,0333
Pt	0,0060	0,0060
Rh	0,0535	0,0549

Aus den Daten ist zu entnehmen, dass die Bestimmung von Pd, Pt und Rh im GF-AAS nicht durch die Anwesenheit von Ni gestört wird. Die geringen Abweichungen liegen im statistischen Schwankungsbereich der Messungen.

5.3.2 Interferenzen von Pd, Pt, Rh und Ir untereinander bei der Signalbildung im GF-AAS

Um Fehlerquellen von Interferenzen innerhalb der PGE auszuschliessen, werden Lösungen in verschiedenen Konzentrationen hergestellt und analysiert.

Neben der reinen Elementlösung mit einer Konz. von 0,1 mg/l in 0,2 % HNO₃ werden Zweikomponentengemische in den Verhältnissen 1:1, 1:2, 1:4 vorbereitet. Die Zusammensetzung der Gemische wird in Tab. 31 aufgeführt. Bei den Messwerten handelt es sich um die Mittelwerte aus drei Wiederholungsmessungen. Der Signalflächenwert bildet sich aus der Differenz der Signalfläche des Analyten und der Signalfläche der Blindlösung (0,2 % HNO₃).

Tab. 31: Probengemische der Standardlösungen zur Interferenzuntersuchung.

$c_b \setminus c_y$	Pd	Pt	Rh	Ir
Pd	-	x	x	x
Pt	x	-	x	x
Rh	x	x	-	x
Ir	x	x	x	-

$c_b : c_y = 1:1; 1:2; 1:4$

c_b = bekannte Elementkonzentration (= 0,1 mg/l)

c_y = variable Konzentration

x = Probenlösung

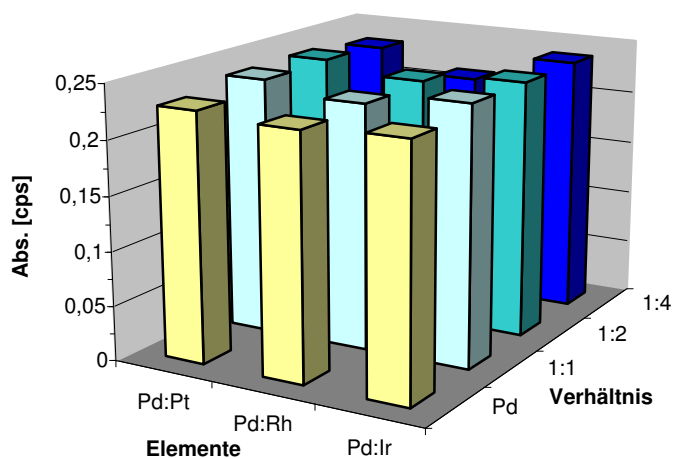


Abb. 35: Ergebnisse der Zweikomponentengemische Pd/Pt-, Pd/Rh- und Pd/Ir-Lösungen

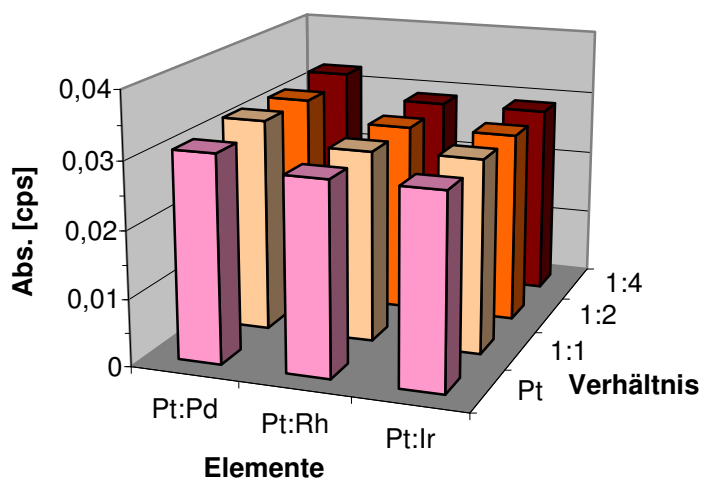


Abb. 36: Ergebnisse der Zweikomponentengemische Pt/Pd-, Pt/Rh- und Pt/Ir-Lösungen.

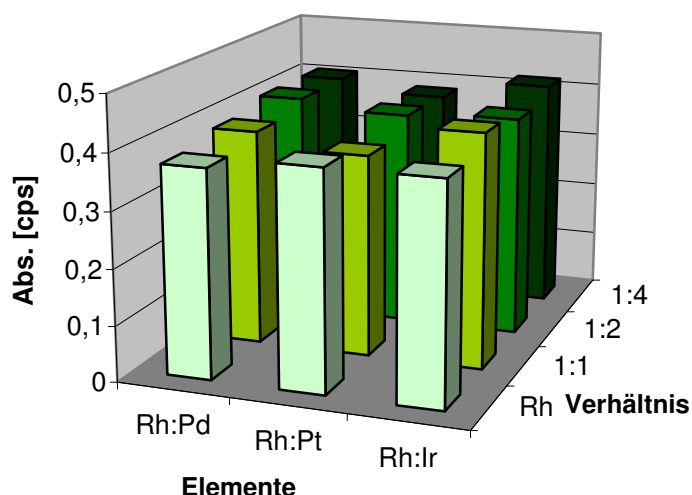


Abb. 37: Ergebnisse der Zweikomponentengemische Rh/Pd-, Rh/Pt- und Rh/Ir-Lösungen.

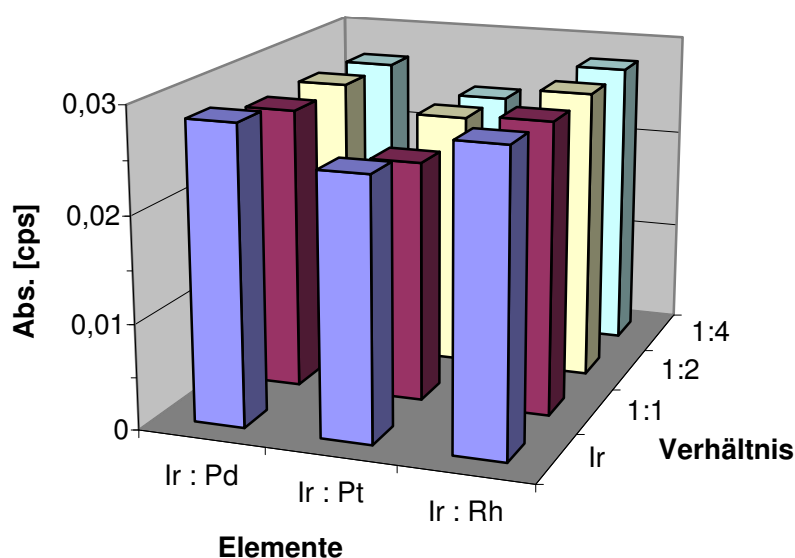


Abb. 38: Ergebnisse der Zweikomponentengemische der Ir/Pd-, Ir/Pt- und Ir/Rh-Lösungen.

Eine Beeinflussung der PGE untereinander ist nicht zu erkennen. Die RSD der Messwerte ist grösstenteils mit weniger als 1 % so gering, dass sie kaum ins Gewicht fällt. Die Differenz der gemessenen Konz. zwischen den Lösungen mit dem interferierenden Element und der reinen Elementlösungen ist vernachlässigbar klein.

Die einzelnen Absorptionssignale der reinen Lösungen und der Zweikomponentenlösungen haben ihr Maximum an der gleichen Stelle und die Peakform bleibt dabei unverändert. Das weist darauf hin, dass die einzelnen Elemente untereinander nicht interferieren. Daher lassen sich alle Elemente problemlos nebeneinander bestimmen.

Beim Rh:Pd-Gemisch ist eine kontinuierlich zunehmende Differenz festzustellen. Die Ursache dafür könnte erstens eine Einbettung des Rhodiums in das Pd oder die Bildung einer Molekülverbindung sein. Auch die möglichen Reaktionen, welche auf der Graphitrohroberfläche ablaufen, können zur Bildung von Interkalationsverbindungen führen und somit die Messung beeinflussen.

Die geringe Abweichung bei allen anderen Elementen kann beim Ansetzen der Lösungen entstehen, da der Konzentrationsbereich sehr niedrig ist und sich kleine Ungenauigkeiten direkt auswirken. Störende Interelementeffekte treten hierbei nicht auf.

5.3.3 Messung von Pt, Pd, Rh am GF-AAS

5.3.3.1 Wiederholungsaufschlüsse mit Korundtiegel

Es soll durch Wiederholungsaufschlüsse gezeigt werden, dass das entwickelte Verfahren für die Ultrapurenanalyse geeignet ist. Es werden acht Schmelzaufschlüsse mit 10 g Klärschlamm und 30 g Na_2O_2 im Korundtiegel vorbereitet und anschliessend mit Tellur- und Zinnlösung angereichert. Die Pt-, Pd- und Rh-Konzentrationen der Aufschlüsse sind in Abb. 39 und im Anhang (Kap. 5.3.3) aufgeführt.

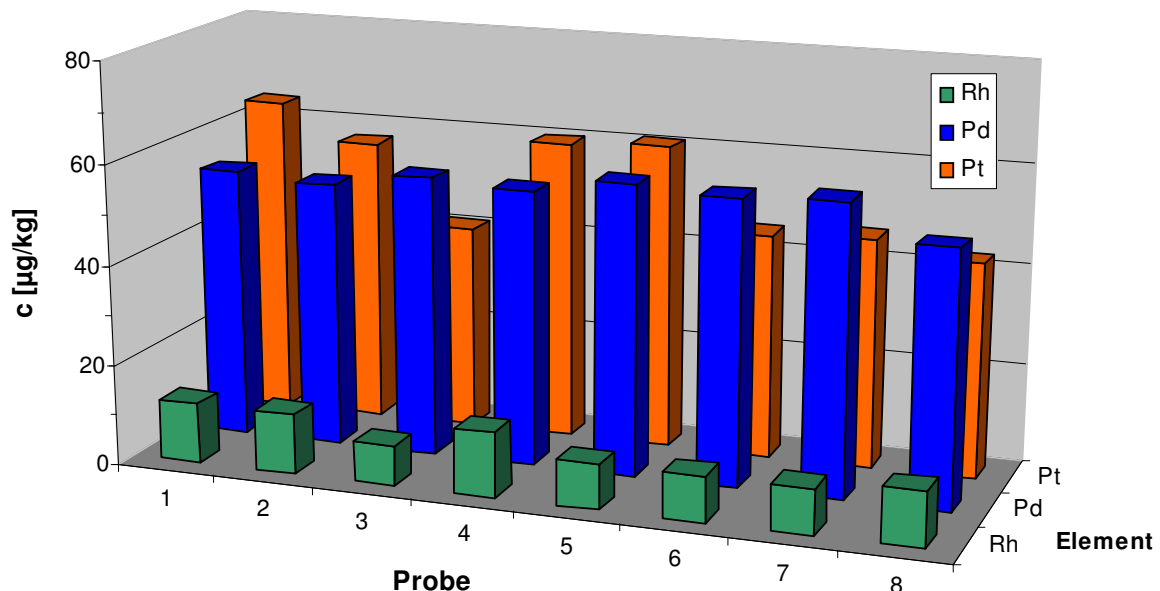


Abb. 39: Wiederholungsaufschlüsse mit Korundtiegel und GF-AAS-Messung

Bei allen acht Messungen sind keine starken Abweichungen innerhalb der Messreihe festzustellen. Die Rh-Konzentrationen liegen zwischen 8 und 13 µg/kg mit maximaler

relativer Standardabweichung von 14,2 % der Einzelmessungen. Die Pd-Konzentrationen 51 bis 58 µg/kg mit 4% RSD zeigen gute Reproduzierbarkeiten. Die Wiederholungsmessungen von Pt unterscheiden sich im Vergleich zu den Pd- und Rh-Werten etwas stärker voneinander. Mit 41 bis 64 µg/kg und 11,1 % RSD der Einzelmessungen liegen die Werte trotzdem in einem akzeptablen Bereich. Die Analyse der Filtratlösungen zeigen, dass die Extraktion vollständig erfolgt ist.

Aus Abb. 39 wird ersichtlich, dass zur Vermeidung von möglichen Interferenzen die Entfernung der Matrix von den zu bestimmenden Platinmetallen empfehlenswert ist.

Mit geringem Aufwand werden die Platinmetalle extrahiert und die Gefahr der möglichen Kontamination bei Zusatz von grossen Mengen an Chemikalien (30 g Natriumperoxid) wird durch regelmässiges Vermessen von Kontrolllösungen der verwendeten Chemikalien ausgeschaltet. Die Konzentrationen der einzelnen Aufschlüsse aus Dreifachmessungen und der Mittelwert der acht Proben werden im folgenden zusammengefasst dargestellt.

Tab. 32: Pd-, Pt- und Rh-Konzentrationen der Wiederholungsaufschlüsse

Probe	c (Pd) [µg/kg]	c (Pt) [µg/kg]	c (Rh) [µg/kg]
1	54	64	12
2	53	57	12
3	56	41	8
4	55	60	13
5	58	61	9
6	57	45	9
7	58	46	9
8	51	43	11
MW	55	55	10

MW: Mittelwert

Differenzen innerhalb der Messreihe sind bei Pt festzustellen. Die Anreicherung der PGE aus der Klärschlammprobe ist schnell durchzuführen. Die Extraktion der Platinmetalle dauert maximal eine Stunde.

Im Vergleich zu den Aufbereitungsmechanismen mit Komplexbildnern liegt der Vorteil im geringe Zeitaufwand und der variablen Probeneinwaage. Durch Wahl grösserer Einwaagen ermöglicht das Verfahren die Analyse sehr niedriger Gehalte an PGE in Feststoffproben.

Vergleich veraschter und unveraschter Probe

Durch die Probenvorbereitung der Klärschlammprobe mittels Anreicherung wird das Ziel, die geringe Konzentration der Edelmetalle in der Klärschlammprobe am GF-AAS zu bestimmen,

erreicht. Die vorliegenden Untersuchungen wurden mit der veraschten Probe durchgeführt. Zum Vergleich werden in der folgenden Abbildung Abb. 40 Aufschlüsse von veraschten und unveraschten Klärschlammproben entsprechend der Probenaufbereitung (Kap. 4.8) analysiert. Aufgrund der stark exothermen und unkontrollierbaren Reaktion durch den organischen Anteil ist die Gefahr der Zerstörung des Tiegels sehr gross. Es werden drei Aufschlüsse der unveraschten sowie fünf der veraschten Probe durchgeführt und auf Palladium untersucht. Die Ergebnisse werden in Abb. 40 aufgeführt.

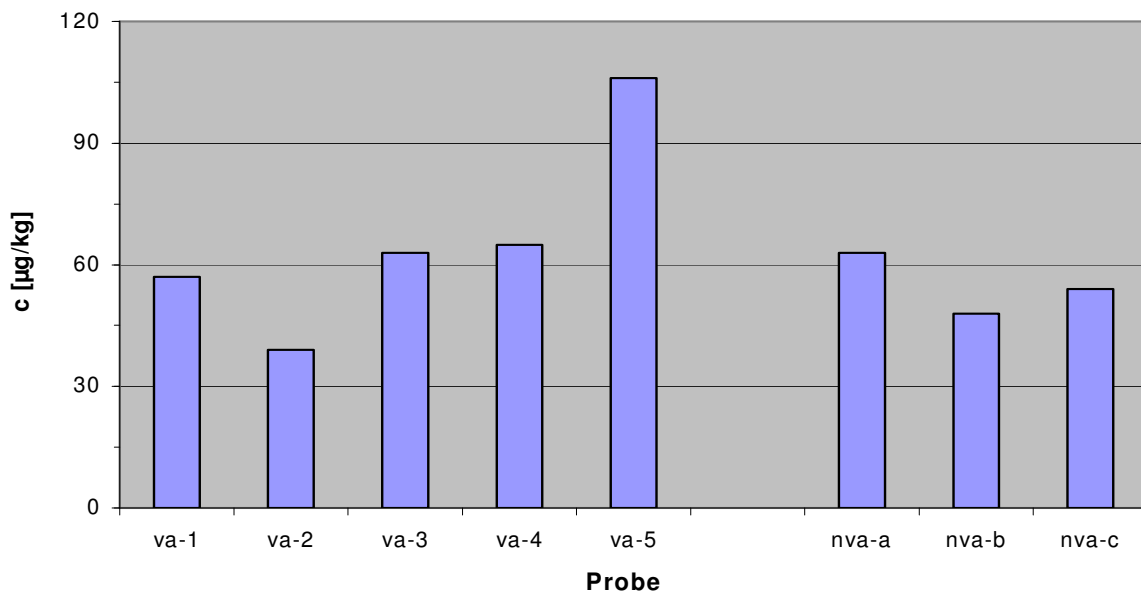


Abb. 40: Vergleich der Pd-Konzentrationen in der veraschten (va) und nicht veraschten (nva) Klärschlammprobe nach einem Schmelzaufschluss

Die Ergebnisse der Pd-Messung nach einem Schmelzaufschluss mit und ohne Veraschen verdeutlicht, wie in Kapitel 5.1 und 5.2 mit Säuren, dass das Veraschen nicht zu einem Verlust der Edelmetalle führt.

5.3.4 Wiederfindungsraten nach Tellur-Fällung mit Standardlösungen am ICP-AES

Im folgenden werden die Ergebnisse der Messungen von Standardlösungen mit den Platinmetallen Pd, Pt, Rh und Ir ohne Matrixzusatz dargestellt.

Die vorbereiteten Multielement-Standardlösungen, mit den Konzentrationen 1 mg/l und 2,5 mg/l werden benutzt um den Prozess der Telluranreicherung zu prüfen. In Abb. 41 werden die erzielten Ergebnisse mit den Wiederfindungsraten dargestellt.

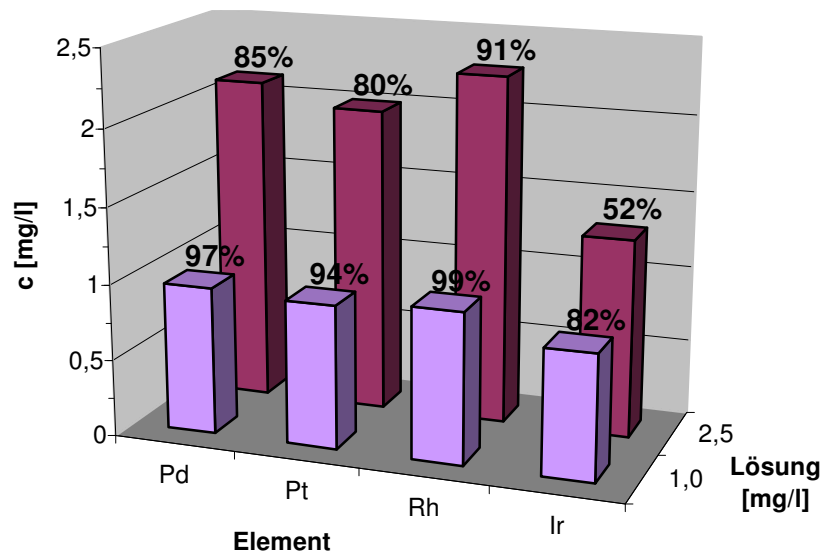


Abb. 41: Konzentrationen und Wiederfindungsraten nach Tellur-Fällung der Standard-lösungen.

Die Wiederfindungsraten von Pt, Pd und Rh bei der 1 mg/l Standardlösung liegen über 90 %. Die Anreicherung bei diesen Elementen funktioniert einwandfrei. Bei Ir beträgt die Wiederfindungsrate 82 %. Hierbei erfolgt die Anreicherung nicht vollständig. Das Filtrat der Probelösungen werden nach der Filtration ebenfalls am ICP-AES erfasst (s. Anhang Kap. 5.3). Aus der Messung des Filtrats wird deutlich, dass im Rückstand Ir vorhanden ist. Im Vergleich zu den Intensitäten von Pt, Pd und Rh ist die Intensität von Ir im Rückstand höher als der Blindwert.

Die Erhöhung der Konzentration von Pd, Pt, Rh und Ir führt zur Abnahme der Wiederfindungsrate. Die Anreicherung der PGE mit Tellur erfolgt nicht vollständig. Die Lösung von 1 mg/l ist für die Ir-Anreicherung zu stark konzentriert. Dies wird durch die Versuchsreihe mit 2,5 mg/l-Lösung bestätigt.

5.3.5 Schmelzvorbereitung mit Ni- und Korundtiegel

Die Oberfläche des Tiegelmaterials wird beim Aufschluss geringfügig angegriffen und geht mit in die Probenlösung. Im Folgenden werden die Ergebnisse der Klärschlammaufschlüsse beider Tiegelmaterien (Nickel- und Korundtiegel) auf PGE untersucht. Es werden zwei Ni-Tiegel (500 ml, 80 ml) und zwei Korundtiegel (300 ml, 80 ml) verwendet. Die Konzentrationen der Aufschlüsse werden miteinander verglichen. In Abb. 42, Abb. 43 und Abb. 44 werden die Ergebnisse der Aufschlüsse aufgeführt.

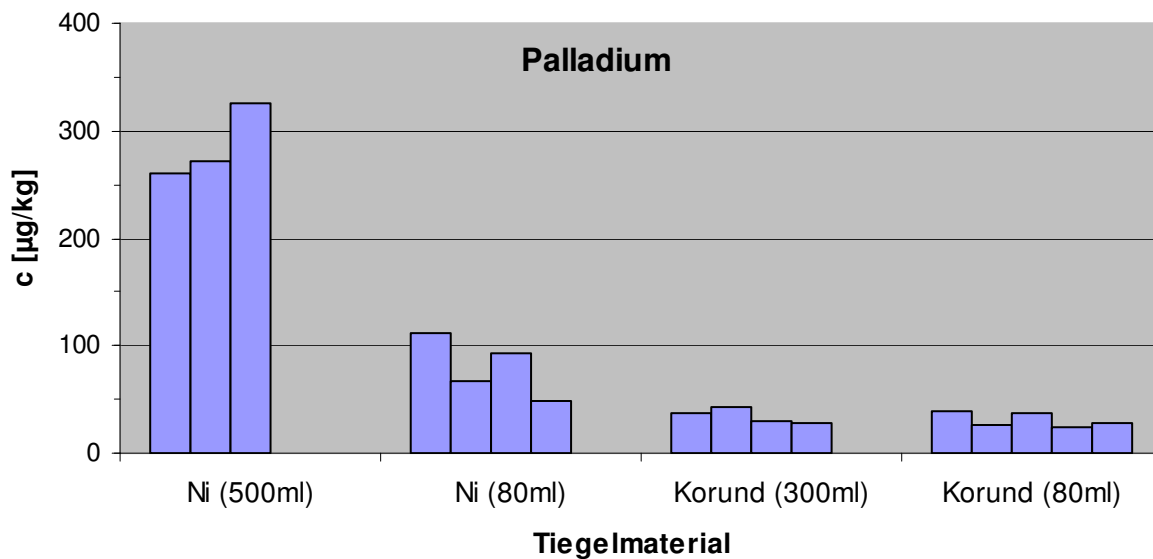


Abb. 42: Palladium-Konzentrationen nach Schmelzaufschluss der Klärschlammprobe im Nickel- und Korund-Tiegel

Es sind grosse Konzentrationsunterschiede zwischen den beiden Ni-Tiegeln (500 ml und 80 ml) vorhanden. Der grosse Ni-Tiegel ist ein gebrauchter Tiegel, der vorwiegend zur Schmelzzubereitung von Bodenproben genutzt wird. Die Ergebnisse des grossen Tiegels liegen im Durchschnitt zwei bis dreimal höher als die des kleinen Probengefäßes. Die PGE werden bei der Tiegelherstellung oft als Stabilisatoren beigemischt. Aufgrund der hohen Temperaturen im Muffelofen wird die Oberfläche verstärkt angegriffen und gelangt mit in die Probe. Bei dem kleinen Ni-Tiegel handelt es sich um einen neuen, laut Hersteller, reinen Ni-Tiegel.

Die Aufschlüsse im Korundtiegel zeigen im Vergleich zu den Aufschlüssen mit Ni-Tiegeln keine starken Abweichungen innerhalb der 80 ml und 300 ml Tiegeln. Die Konzentrationen liegen zwischen 25 µg/kg und 42 µg/kg. Die einzelnen Ergebnisse sind im Anhang aufgeführt (Anhang Kap. 5.3.5).

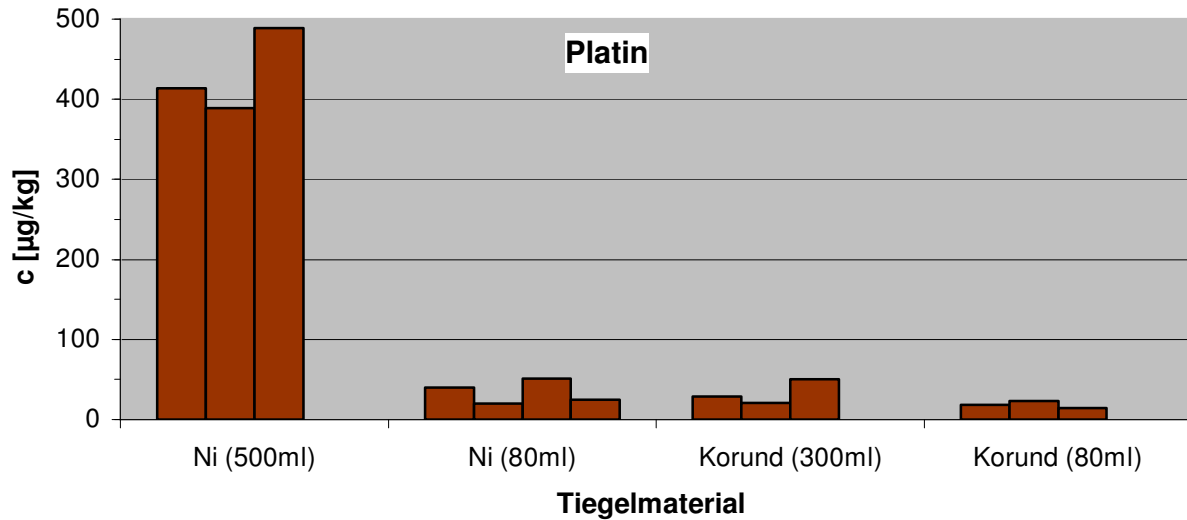


Abb. 43: Platin-Konzentrationen nach Schmelzaufschluss der Klärschlammprobe im Nickel- und Korund-Tiegel

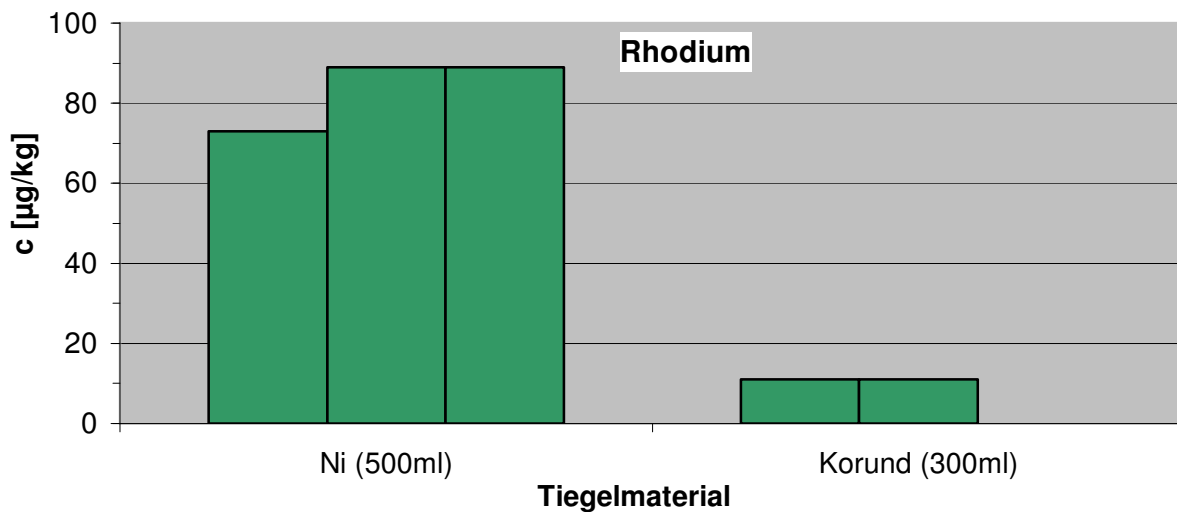


Abb. 44: Rhodium-Konzentrationen nach Schmelzaufschluss der Klärschlammprobe im Nickel- und Korund-Tiegel

Mit dem 500 ml Ni-Tiegel werden ebenfalls hohe Pt- und Rh-Konzentrationen analysiert. Die Kontamination des Tiegels wird deutlich. Die Ergebnisse des 80 ml Ni-Tiegels und der Korund-Tiegel weichen wenig voneinander ab. Dieser Ni-Tiegel ist nicht stark mit Pt versetzt. Der Säurezusatz in dem 500 ml Ni-Tiegel und die anschließende Messung der Lösung am GF-AAS hat gezeigt, dass der Tiegel mit PGE kontaminiert ist. Es konnten deutliche Signale der PGE festgestellt werden. Bei 700°C wird die Gefäßwand stark aufgelöst. Das Tiegelmaterial, kontaminiert mit PGE, vermischt sich mit der Probenschmelze und führt zu einer Erhöhung des Messsignals. Bei der hohen Temperatur ist der Ni-Tiegel für Schmelzaufschlüsse nicht geeignet.

5.3.6 Matrixuntersuchung der Probelösung vor und nach der Tellur-Anreicherung mit der ICP-AES

Die Matrixelemente der Schmelzlösung werden direkt nach dem Aufschluss der Klärschlammprobe und nach der Anreicherung der Probelösung am ICP-AES bestimmt. Aus Tab. 33 ist zu entnehmen, dass die Trennung der möglichen Störionen von den PGE durch Tellur-Anreicherung erfolgreich abläuft. Der Effekt der Anreicherung auf die Elemente wird in verschiedenen Konzentrationsbereichen [g/kg und mg/kg] dargestellt.

Tab. 33: Konzentration der Matrixelemente vor und nach der Te-Anreicherung.

Element	c[mg/kg] (vor Anr.)	RSD (vor)	c[mg/kg] (nach Anr.)	RSD (nach)
Al 396.152	41757	0,73	1,2	0,82
Ca 317.933	96532	0,84	3,9	1
Fe 238.204	53983	0,98	2,3	1,17
K 766.491	5306	1,29	23	4,57
Mg 279.079	5414	0,19	0,36	0,1
P 178.221	20402	1,78	5,6	0,11
S 182.563	6778	0,99	1,2	1,01
Zn 202.548	1282	1,47	0,23	0,08
As 188.979	3,5	28,24	0,21	34,61
Ba 233.527	286	1,46	0,02	0,11
Be 313.107	0,25	2,85	0	0,77
Cd 214.438	0,84	4,28	0,01	3,49
Co 228.616	6,5	1,96	0	4,78
Cr 267.716	65	0,76	0,1	1,19
Cu 324.754	247	1,51	0,14	0,11
Mn 257.610	516	2,43	0,02	0,11
Ni 231.604	54	1,06	0,02	0,76
Si 251	226		0,31	
Sr 421	240		0,02	
Pb 220.353	89	1,94	0,06	1,37
V 292.402	16	1,03	0	1,43

5.3.7 Analyse der Klärschlamm-Schmelzen mittels GF-AAS (LUA und UNI)

Zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit wird die Versuchsreihe, bestehend aus 15 Schmelzaufschlüssen angereichert mit Tellur, im Labor des Landesumweltamtes (LUA) in Düsseldorf durchgeführt. Die 15 Schmelzen, aus 2,5 g veraschte Klärschlammprobe und 10 g Na₂O₂, werden mittels GF-AAS und ICP-MS analysiert. Dieselben Proben werden mittels GF-AAS an der UNI-Duisburg-Essen wiederholt untersucht. Die Wiederholungsmessungen sind in Abb. 45 und Abb. 47 aufgeführt.

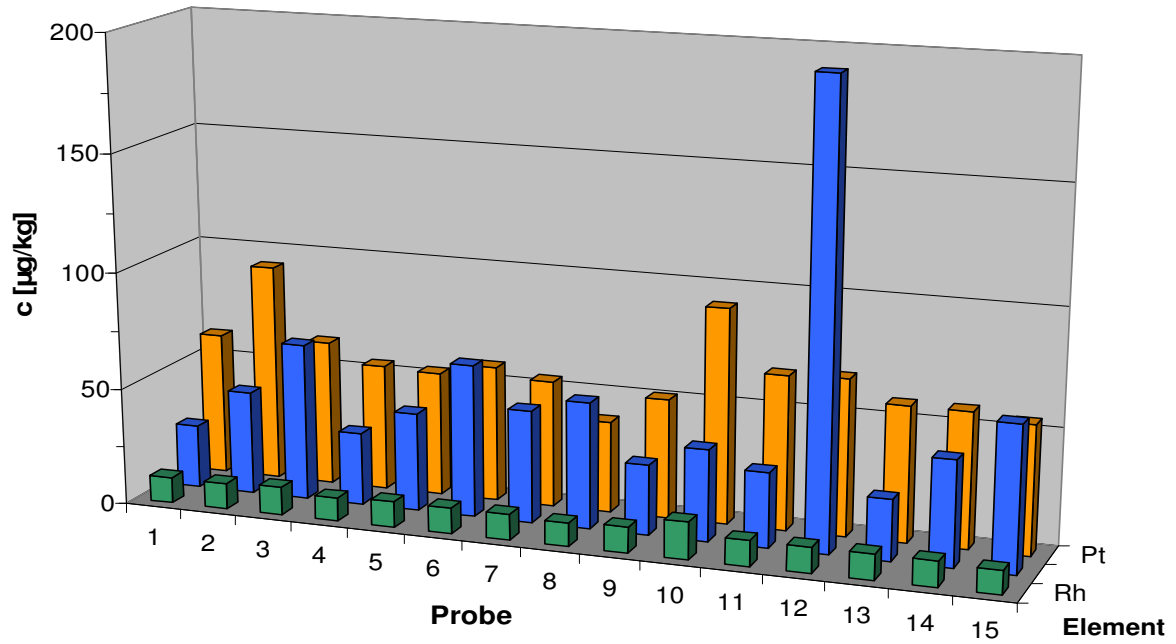


Abb. 45: GF-AAS-Messung an der Universität Duisburg-Essen.

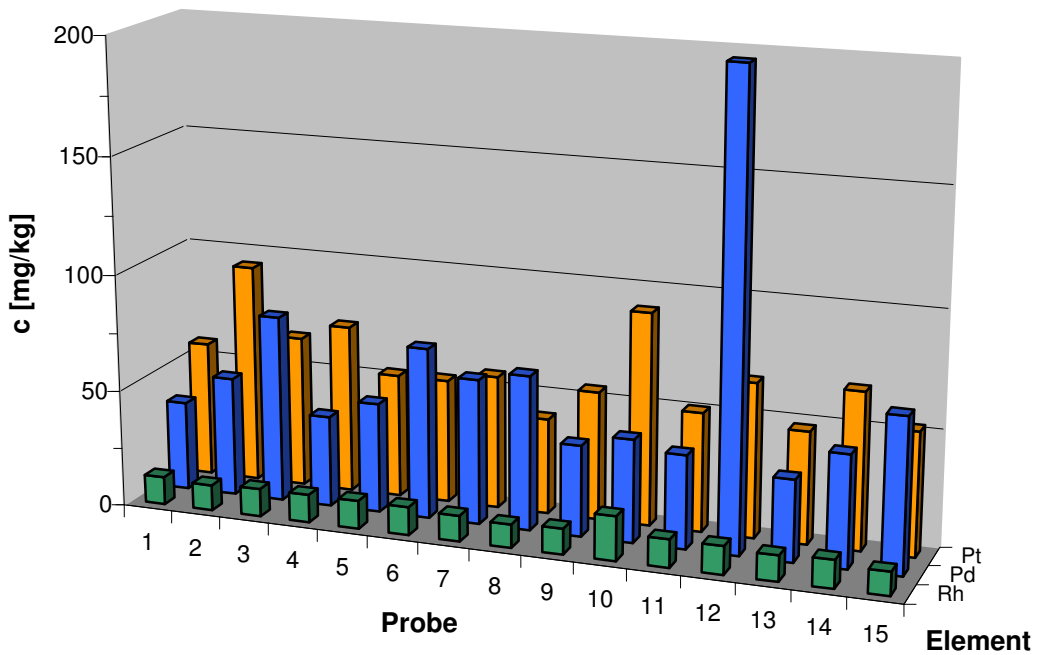


Abb. 46: GF-AAS-Messung am Landesumweltamt (LUA), Düsseldorf

Die Ergebnisse beider Messungen sind miteinander vergleichbar (s. Anhang Kap. 5.3.7). Es sind geringfügige Abweichungen festzustellen.

5.3.8 Analyse der Klärschlamm-Schmelzen mittels ICP-MS

Zum Vergleich der Ergebnisse der GF-AAS-Messung werden dieselben 15 Klärschlammproben aus Kap. 5.3.7 mittels ICP-MS analysiert. Es ist zu überprüfen, inwieweit die in geringen Mengen vorhandene Matrix einen Einfluss auf die Analyten bei der ICP-MS-Messung hat. Die Analyse der Platinmetalle erfolgt nach Verdünnung der Proben und Durchführung externer Kalibration. Im Anhang (Kap. 5.3.8) sind die Konzentrationen und die relativen Standardabweichungen aufgeführt.

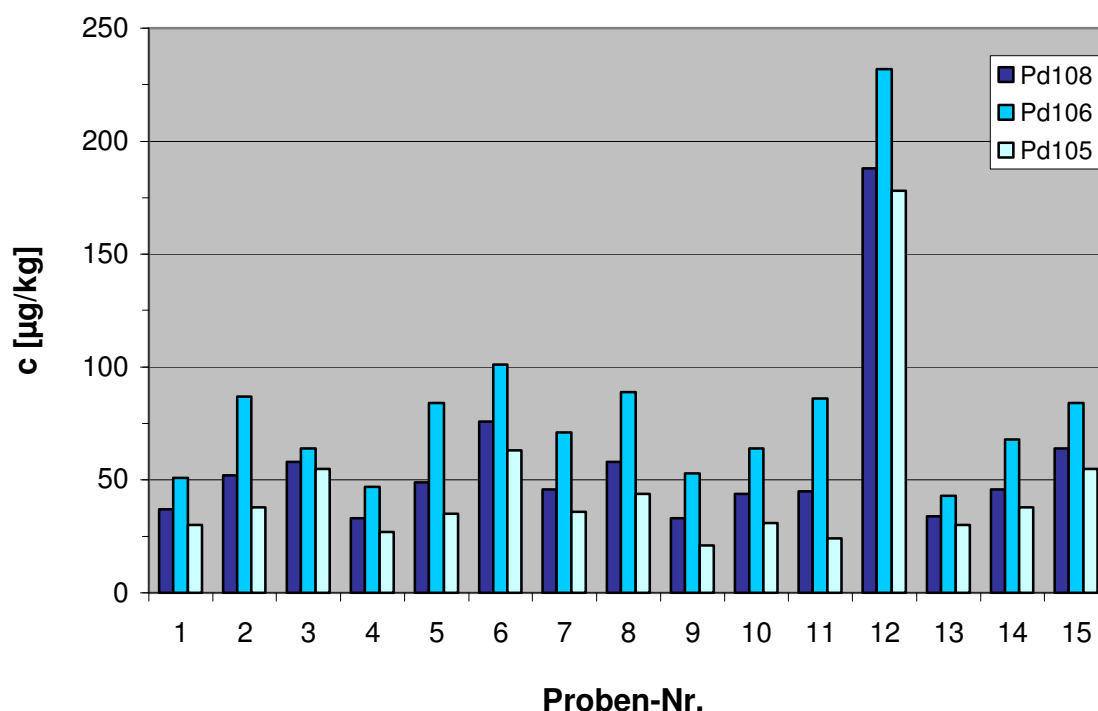


Abb. 47: Pd-Konzentrationen mittels ICP-MS-Messung

Die Pd-Ergebnisse der drei Pd-Isotope unterscheiden sich bei allen Aufschlüssen um vergleichbare Größen. Pd106 mit der höchsten Konzentration, gefolgt von Pd108 und zuletzt Pd105. Bei den ICP-MS-Messungen könnten Pd106 und Pd108 von noch vorhandenem Zirkonium gestört werden und daher die erhöhten Konzentrationen resultieren.

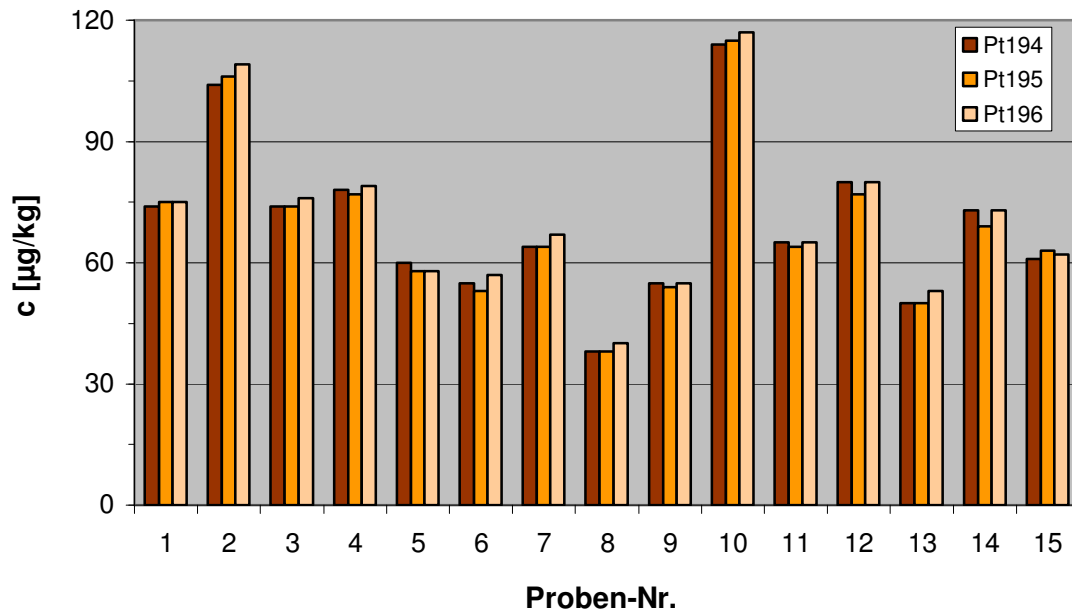


Abb. 48: Pt-Konzentrationen mittels ICP-MS-Messung

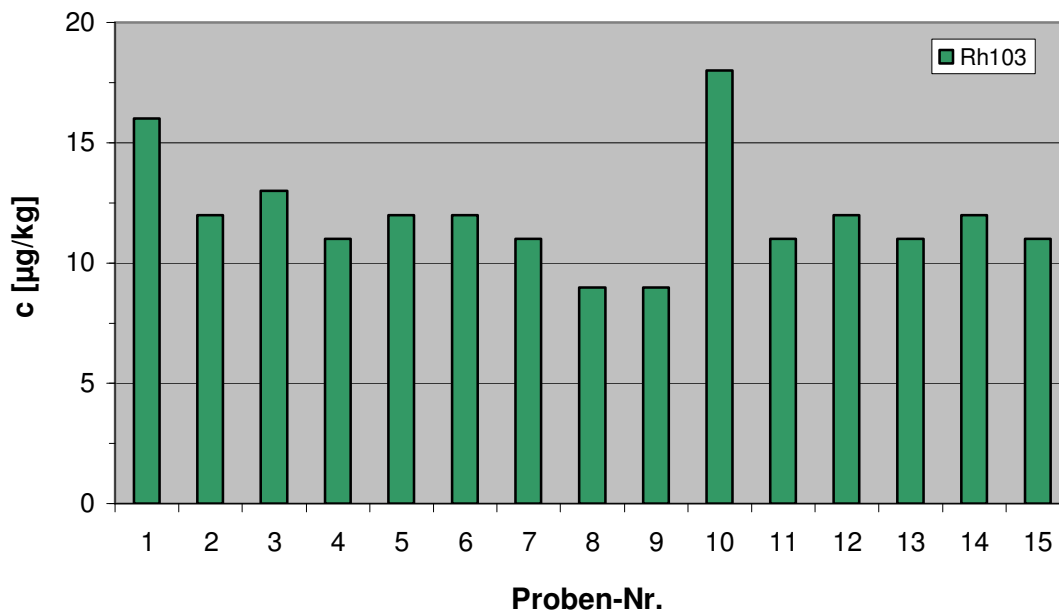


Abb. 49: Rh-Konzentrationen mittels ICP-MS-Messung

Die Bestimmung von Pt und Rh mit dem entwickelten Verfahren zeigt, dass die Analyse von Klärschlammproben hiermit durchführbar ist. Innerhalb der Platin-Isotope sind keine Unterschiede festzustellen.

5.3.9 GF-AAS und ICP-MS-Vergleich der Klärschlamm-Schmelzen

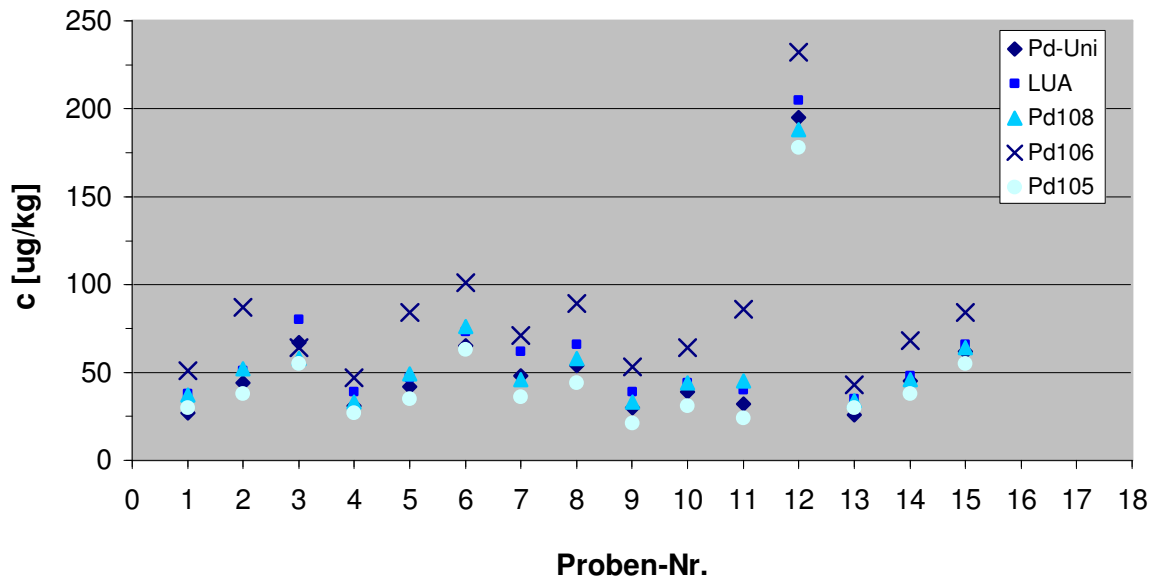


Abb. 50: Vergleich der Pd-Konzentrationen der GF-AAS- und ICP-MS-Messungen

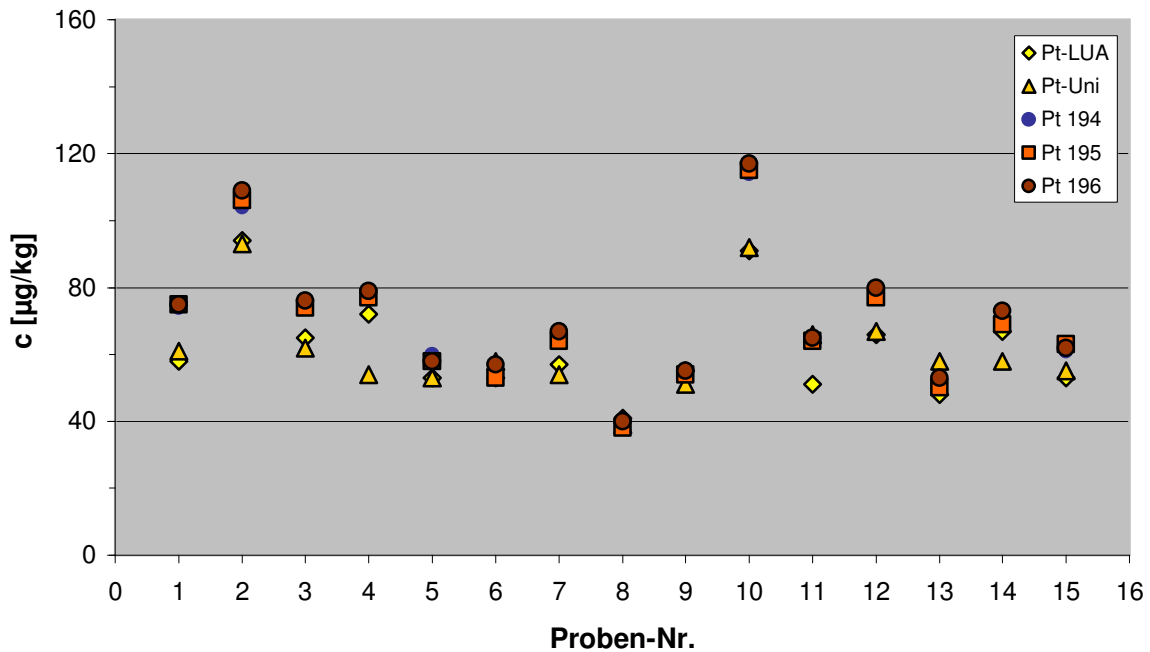


Abb. 51: Vergleich der Pt-Konzentrationen der GF-AAS- und ICP-MS-Messungen

Die Untersuchung mit dem entwickelten Verfahren zeigt, dass die Analyse im Spurenbereich erfolgreich ist. Innerhalb der GF-AAS und der ICP-MS Werte sind keine sehr starken Abweichungen zu beobachten. Die Differenzen können bei Proben im Spurenbereich durch Wahl höherer Einwaagen behoben werden.

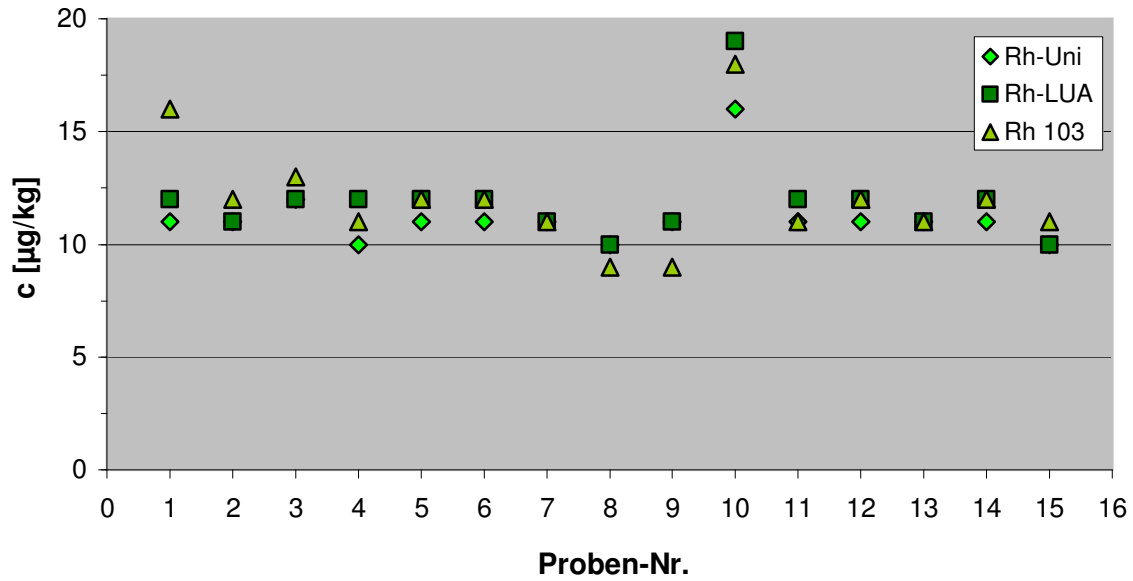


Abb. 52: Vergleich der Rh-Konzentrationen der GF-AAS- und ICP-MS-Messung

Die Interferenzen auf die Isotope Pd108 und Pd106 sind aus Abb. 50 ersichtlich. Die Konzentrationen der Isotope Pd108 und Pd106 weichen von den Ergebnissen der GF-AAS-Messung ab. Diese Isotope werden in den angereicherten Lösungen, wenn auch geringfügig, durch die vorhandenen interferierenden Elemente gestört. Dagegen kann Pd105 zur quantitativen Bestimmung ohne Interferenzen herangezogen werden.

5.3.10 Anreicherung mit Platisorb

Wiederfindungsrate mit Standardlösungen am ICP-AES

Angesetzte Lösungen, mit definierten Konzentrationen von 0,1 mg/l, 0,25 mg/l und 0,5 mg/l, werden mit Hilfe des Harzes angereichert. Die Lösungen enthalten keinen Zusatz von Matrixelementen. Es handelt sich um wässrige Probelösungen. Die Ergebnisse der GF-AAS-Messung nach der Extraktion sind in Tab. 34 aufgeführt. In Abb. 53 werden die Wiederfindungsraten der einzelnen PGE dargestellt.

Tab. 34: Ergebnisse der Pd-Anreicherung mit Platisorb

Angesetzt c [mg/l]	c (Pd) [mg/l]	c (Pt) [mg/l]	c (Rh) [mg/l]	c (Ir) [mg/l]
0	-	-	-	-
0,10	0,089	0,102	0,025	0,097
0,25	0,214	0,255	0,080	0,210
0,50	0,446	0,515	0,134	0,420

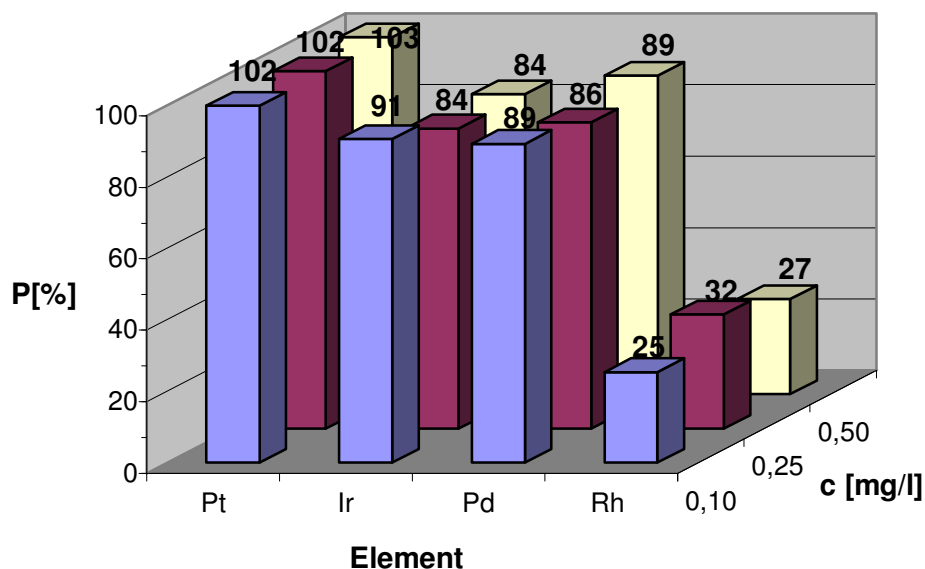


Abb. 53: Wiederfindungsraten der vorgegebenen Konzentration nach Anreicherung mit Platisorb in %

Die prozentuale Wiederfindung der Elemente Pt, Pd, Ir und Rh fallen in den angesetzten Lösungen ohne Probenzusatz recht akzeptabel aus. Rh unterscheidet sich deutlich von den anderen Ergebnissen. Die vollständige Separation mit Hilfe des Harzes wird bei Platin mit 102-103 % Wiederfindungsrate erzielt. Bei Palladium und Iridium liegen die Wiederfindungsraten zwischen 84 und 91%. Eine unvollständige Extraktion ist bei Rh zu beobachten. Ein Viertel der zu erwartenden Konzentration wird wiedergefunden. Die

Intensitätsmessungen der Filtratlösungen unterstützen die Ergebnisse. Die nicht extrahierten Rh-Mengen befinden sich in der Filtratlösung. In Tab. 35 werden die Intensitäten aufgeführt.

Tab. 35: Messung der Filtrat-Lösung nach der Anreicherung mit Platisorb

Element	0 mg/l Peakfläche	0,1 mg/l Peakfläche	0,25 mg/l Peakfläche	0,5 mg/l Peakfläche
Pd	-0,0008	0,0234	0,0532	-
Rh	0,0020	0,1912	0,4177	-
Pt	0,0004	0,0010	0,0008	-
Ir	0,0011	0,0020	0,0037	0,0070

Bei realen Klärschlammproben können die erhaltenen Wiederfindungsraten nicht bestätigt werden. Aufgrund des Einflusses der Probenmatrix wurden die PGE nicht getrennt. Die Versuche lieferten nicht verwertbare Ergebnisse. Das Harz ist für wässrige Lösungen geeignet und laut Hersteller muss das Anreicherungsverfahren optimiert werden.

5.4 Homogenitätstest und Matrixbestimmung

Sechs Klärschlammproben von jeweils 150 g werden nach dem Zufallsprinzip aus insgesamt 30 Probeflaschen ausgesucht und für die Ringtest-Versuchsreihe zur Verfügung gestellt. Nach Mahlen der Probe auf 90 Mikron findet eine Analyse der Haupt- und Nebenkomponekte der Klärschlammprobe zur Untersuchung der Homogenität statt. Die Homogenitätsüberprüfung der Feststoffprobe wird mit Hilfe der WD-RFA (wellenlängendispersiven-Röntgenfluoreszenz-Analyse) vom LUA durchgeführt. Wiederholungsmessungen und der anschliessende Vergleich der relativen Standardabweichungen werden für die Auswertung des Homogenitätstests herangezogen. Anhand der Daten wird die Probe als homogen befunden und für den Ringtest zugelassen.

5.4.1 Messungen zur Überprüfung der Homogenität am RFA

Die Überprüfung der Homogenität und die gleichzeitige Bestimmung der Matrixzusammensetzung wird für die RFA herangezogen. Für die (energiedispersive) ED-RFA-Messung werden acht Proben vorbereitet und 16 Elemente bestimmt. Die Messungen werden achtmal wiederholt. In Abb. 54 sind die Mittelwerte der Elementgehalte des Klärschlammes, vom niedrigen mg/kg- bis zum prozentualen Bereich, aufgeführt. Die RSD der Konzentrationen (s. Anhang) liegen zwischen 1,33 und 2,35 %.

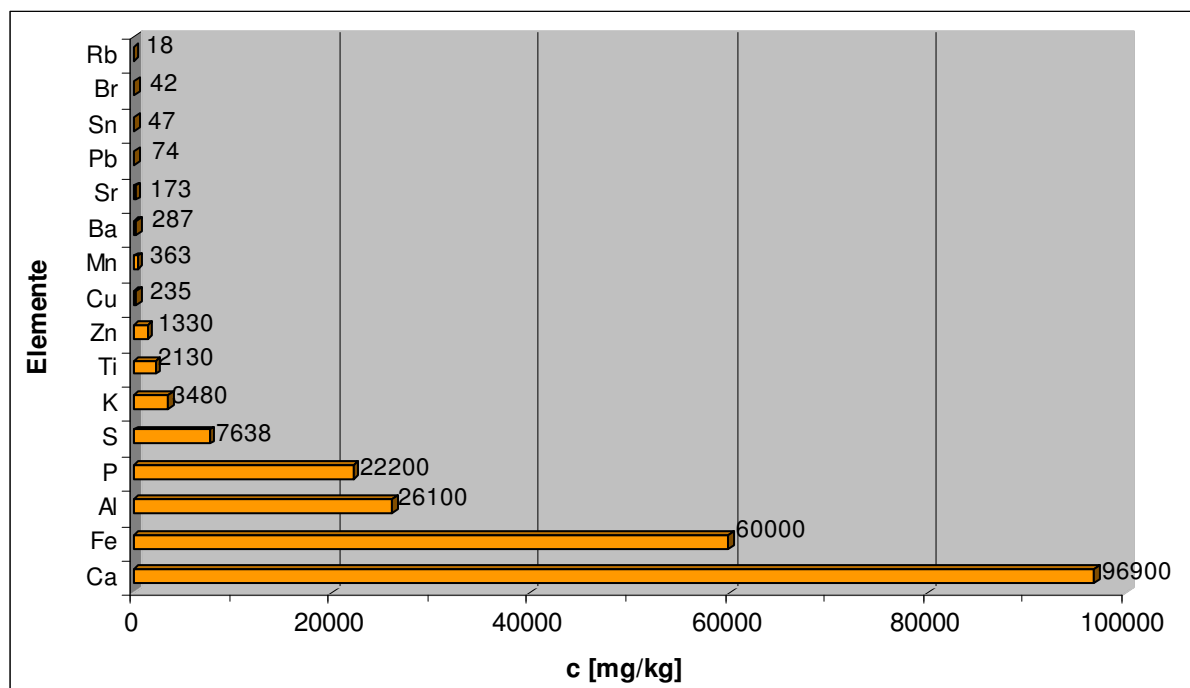


Abb. 54: Matrixzusammensetzung des Klärschlammes zur Homogenitätsüberprüfung (RFA)

Aus den Daten in Abb. 54 wird ersichtlich, dass der Klärschlamm hauptsächlich aus Ca (9,69 %), Fe (6 %), Al und P (2,6 und 2,2 %) besteht. Die übrigen bestimmten Elemente von S (7638mg/kg) über K, Ti, Zn, Mn Ba, Cu, Sr, Pb, Sn, Br bis Rb (18 mg/kg) liegen in niedrigeren Konzentrationen vor und sind in abnehmender Reihenfolge aufgeführt. Laut den Angaben des Bundesumweltamtes besteht die Probe zu einem sehr hohen Anteil aus SiO_2 , Al_2O_3 , CaO und Fe_2O_3 .

Vereinzelte sind Ergebnisse festzustellen die auf einen Ausreisser deuten. Aus diesem Grund werden bei allen Ergebnissen Ausreisser-Tests (Dixon, Grubbs und Nalimov) durchgeführt (Kap. 3.4). Die Ergebnisse sind im Anhang zu finden.

Nach Dixon-Test sind bei Mn, Zn, Br, Sr und Pb Ausreisser im Prüfwert (nu, nach unten) vorhanden.

Ausreisser werden nach Grubbs bei Cu, Zn, Br, und Sr nach Prüfgrösse₁ (Kap. 3.4) bestimmt. Bei nicht Berücksichtigung dieser Ergebnisse sind alle Messreihen ausreisserfrei.

Die Überprüfung nach Nalimov zeigt Ausreisser bei Ca, Mn, Fe, Cu, Zn, Br, Sr und Pb. Analog zu den anderen Tests führt die Entnahme dieser Daten zu akzeptablen Testergebnissen. Ohne Ausreisser ist die Varianzhomogenität gegeben.

5.4.2 Messung am ICP-AES nach einem Mikrowellenaufschluss

Zusätzlich zu den Analysen der Feststoffe mit der RFA werden aufgeschlossene Proben auf Matrixzusammensetzung untersucht. Aus den acht Probeflaschen werden jeweils 2 Lösungen mit Königswasser vorbereitet und mittels ICP-AES As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb und Zn bestimmt. Die einzelnen Elemente werden bis auf As und Pb bei mehreren verschiedenen Wellenlängen bestimmt. In Abb. 55 sind die Mittelwerte aus drei ICP-AES-Messungen aufgeführt.

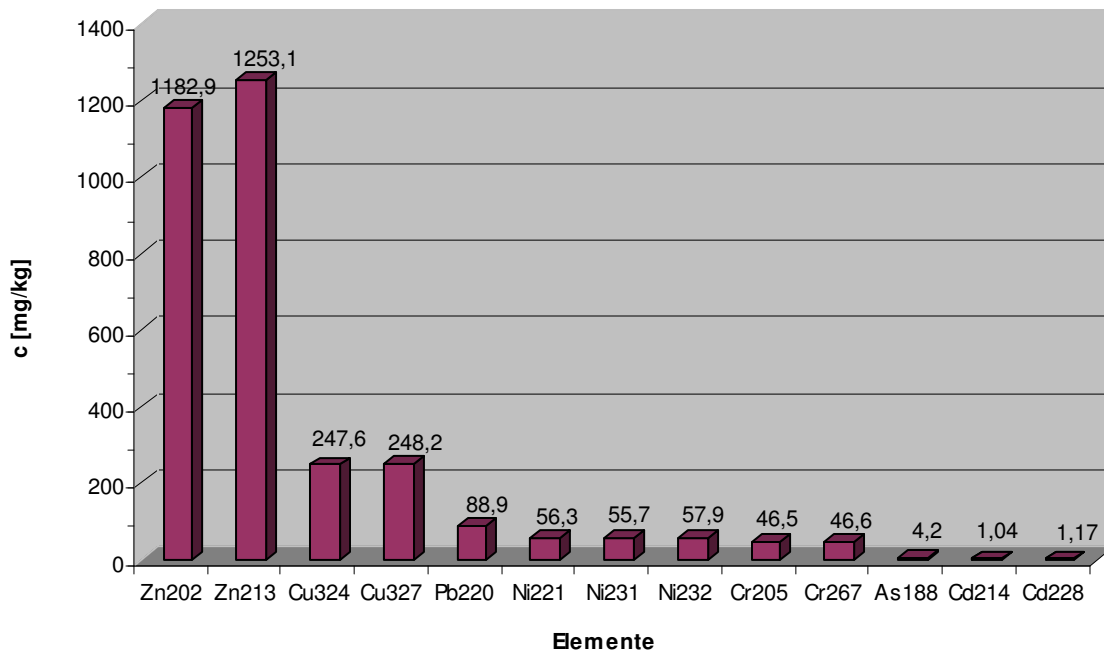


Abb. 55: Matrixzusammensetzung des Klärschlamm zur Homogenitätsüberprüfung nach Königswasseraufschluss (ICP-AES)

Innerhalb der Aufschlussreihe sind die Ergebnisse der Proben im Bereich von 1 mg/kg bis 1300 mg/kg mit den RFA-Messungen vergleichbar. Die relativen Standardabweichungen der Proben sind fast alle, ausser As mit 4,6 % und Cd mit 3,69 und 3,26 %, kleiner als 2 %.

Der Ausreissertest fällt negativ aus. Es sind nach Dixon, Grubbs und Nalimow keine Ausreisser vorhanden. Die Varianzanalyse bestätigt die Ergebnisse des Umweltbundesamtes. Daher kann die Probe hierbei ebenfalls als homogen angesehen werden. Die Daten der statistischen Auswertungen sind dem Anhang (Kap. 5.4.2) zu entnehmen.

5.4.3 Messung mittels ICP-AES nach einem Schmelzaufschluss

Zur Untersuchung der Probenmatrix aus Schmelzaufschlüssen werden, nachdem der Schmelzkuchen aus Klärschlamm und Natriumperoxid mit Wasser und Säure aufgenommen wird, vier Aufschlusslösungen (Pr-1 bis Pr-4) mittels ICP-AES untersucht. Die Ergebnisse der Multielementanalyse nach einem vollständigen Aufschluss werden in Abb. 56 im Konzentrationsbereich g/kg und in Abb. 57 im Bereich mg/kg dargestellt. Der Vergleich der Matrixzusammensetzung wird in Kap. 5.4.4 aufgeführt.

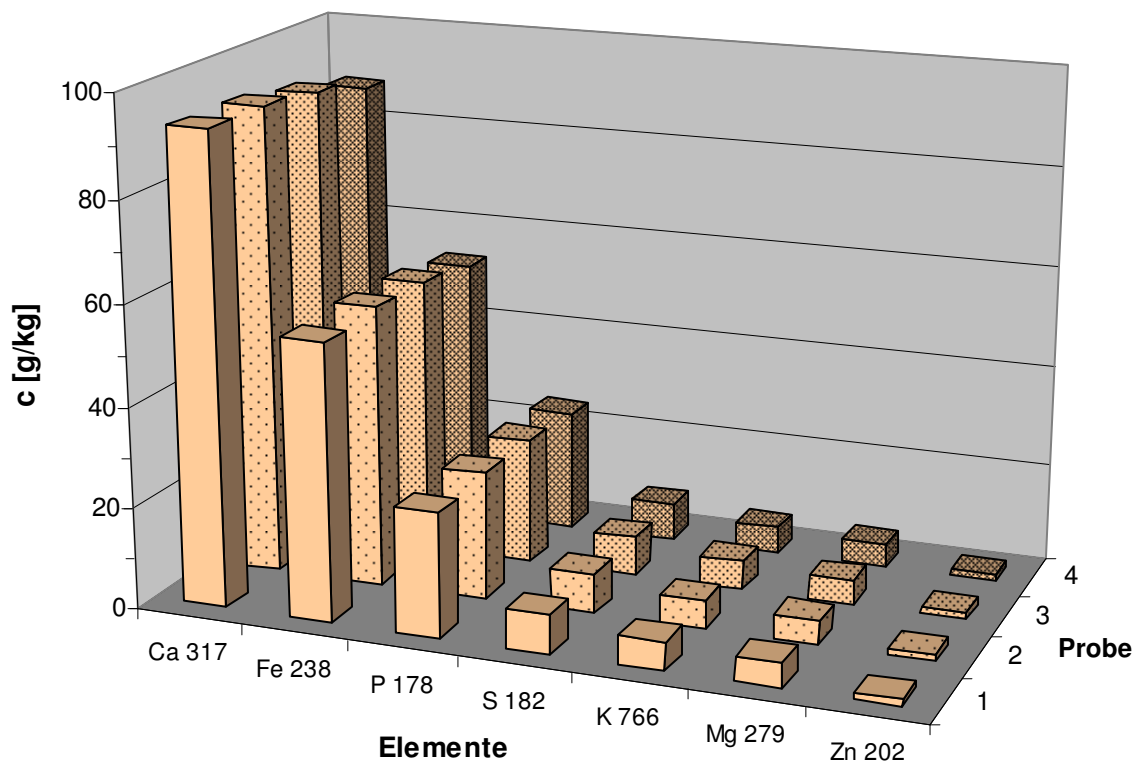


Abb. 56: Matrixkomponenten im Bereich g/kg nach Schmelzaufschluss (ICP-AES)

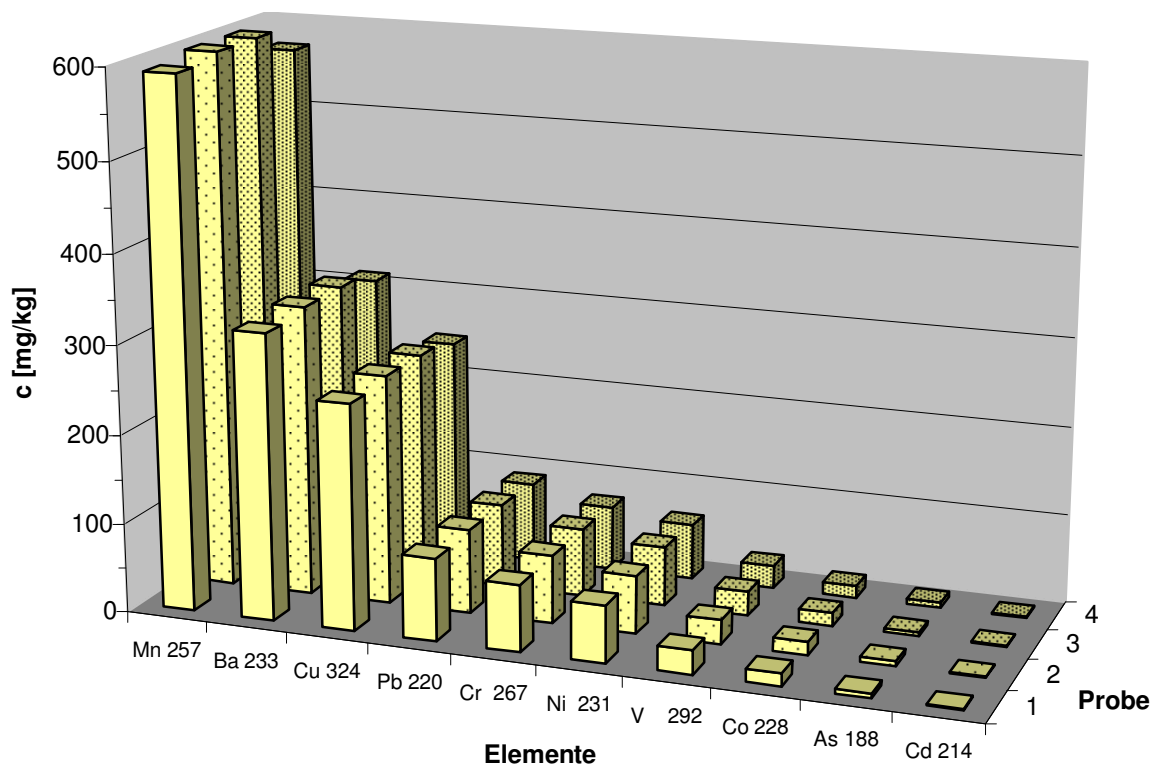


Abb. 57: Matrixkomponenten im Bereich mg/kg nach Schmelzaufschluss (ICP-AES)

5.4.4 Vergleich der Ergebnisse

Im folgenden wird die Zusammensetzung der Klärschlammprobe zur Homogenitätsprüfung aufgeführt. Die Ergebnisse der RFA- und ICP-AES-Messung werden in Tab. 36 aufgelistet.

Tab. 36: Zusammenfassung der Ergebnisse der Homogenitätsüberprüfung nach unterschiedlichen Analysemethoden

Element	Einheit	RFA	ICP-AES MW-KW	ICP-AES / Schmelze	λ / nm
As	mg/kg		4,22	5,4	As 188
Ba	mg/kg	287,14		321,41	Ba 233
Ca	%	9,69		9,14	Ca 317
Cd	mg/kg		1,04	1,42	Cd 214
Cr	mg/kg		46,56	75,14	Cr 267
Cu	mg/kg	234,89	247,63	253,40	Cu 324
Fe	%	6,00		5,5	Fe 238
K	%	0,348		0,57	K 766
Mn	mg/kg	363		591,82	Mn 257
Ni	mg/kg		55,70	64,58	Ni 231
P	%	2,22		2,48	P 178
Pb	mg/kg	74,05	88,90	92,55	Pb 220
S	%	0,76		0,77	S 182
Zn	%	0,13	0,13	0,13	Zn 202

MW-KW: Mikrowellenaufschluss mit Königswasser

Die Ergebnisse der einzelnen Analysemethoden sind vergleichbar, geringfügige Abweichungen sind vorhanden. Stärkere Abweichungen sind bei Cr und Mn festzustellen.

Bei der Untersuchung von verschiedenen Klärschlammproben muss bedacht werden, dass die Matrix der einzelnen Proben unterschiedlich aufgebaut ist. Die nachzuweisenden Elemente kommen in stark unterschiedlichen Konzentrationen und Bindungsformen vor. Aus dem Grund dürfen mathematische Korrekturen nicht auf mehrere Proben verallgemeinert eingesetzt werden, da diese die Endergebnisse erheblich verfälschen können. Hierbei ist die Betrachtung jeder Probe einzeln zu empfehlen. Die heutige Technik der ICP-AES-Analyse erlaubt das schnelle Scannen der Probe im Wellenlängenbereich von 120 bis 780 nm und vereinfacht die gezielte Untersuchung der einzelnen Proben. Nach Kalibration mit Referenzmaterialien spielt die RFA für die Matrixbestimmung eine bedeutende Rolle.

5.5 Analyse von zertifizierten Referenzmaterialien

Eine Sicherstellung des Schmelzverfahrens und der anschliessenden Anreicherung mit Tellur soll durch die Analyse von Referenzproben ermöglicht werden. Um die Richtigkeit der

Messergebnisse zu garantieren wird das entwickelte Verfahren unter qualitätssichernden Aspekten überprüft und sollte für zertifizierte Materialien mit bekannten PGE-Konzentrationen gelten. Die in Kap. 3.1 aufgeführten Methoden werden ebenfalls bei den Referenzmaterialien SARM 7 (Si-Mg-Erz) und SARM 64 (Chromit-Erz) angewandt. Hierbei handelt es sich um den Königswasser- und den Mikrowellenaufschluss.

5.5.1 Königswasseraufschluss und ICP-MS-Messung von SARM 64 und SARM 7

Die zertifizierten Referenzproben werden nach der DIN-Norm mit Königswasser (Lit. 122 S.30) aufgeschlossen und anschliessend mit ICP-MS untersucht. Die Messergebnisse der Blindlösungen sind vernachlässigbar klein. In Abb. 58 und Abb. 59 werden die Ergebnisse dargestellt.

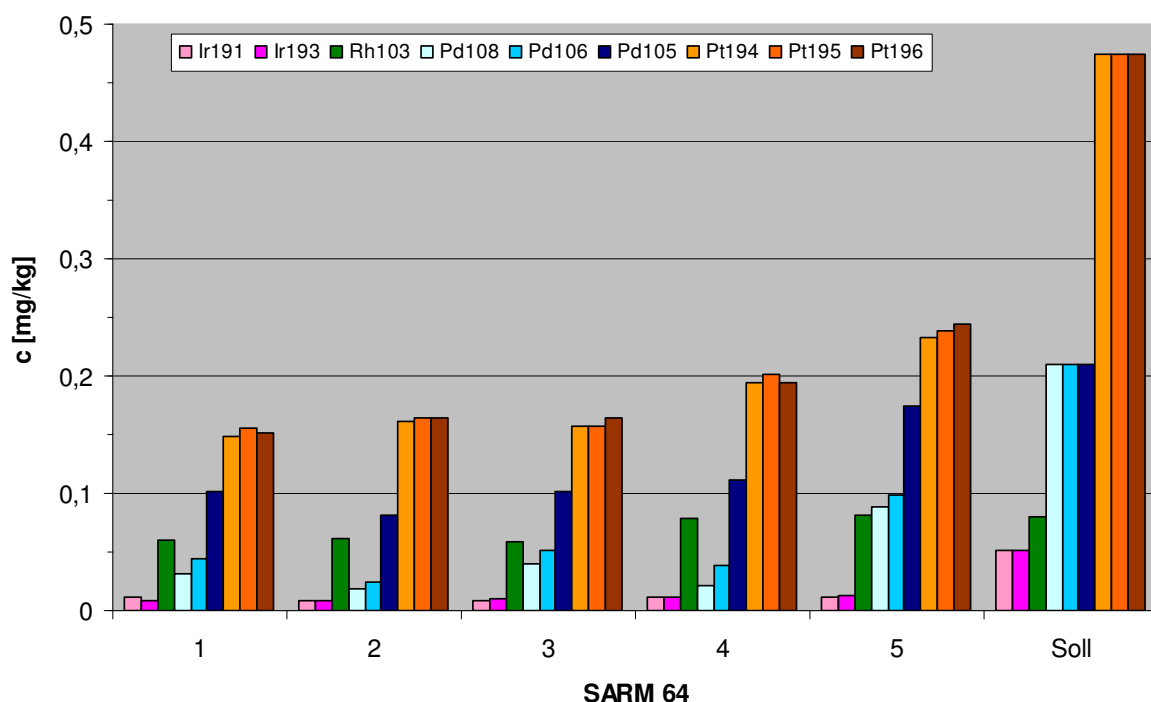


Abb. 58: Königswasser-Aufschluss des Referenzmaterials SARM 64.

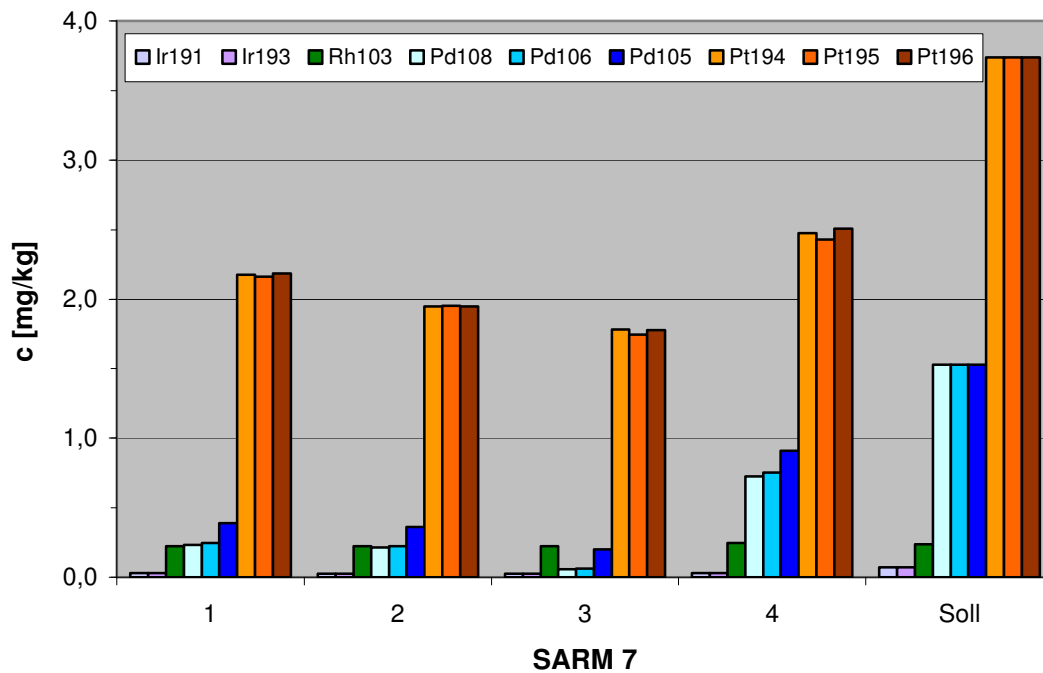


Abb. 59: Königswasser-Aufschluss des Referenzmaterials SARM 7.

Die Ergebnisse der Königswasseraufschlusslösungen zeigen, dass ein Mindestbefund aller PGE im Vergleich zu den zertifizierten Gehalten beider Referenzmaterialien mit dem entwickelten Verfahren erhalten wird. Der Grund hierfür liegt in der Unlöslichkeit der chromit- und silikathaltigen Referenzprobe. Das Potential von Königswasser im offenen Aufschluss ist nicht ausreichend, um die Probe vollständig aufzuschliessen. Der übrig bleibende weisse Rückstand zeigt geringe Löslichkeit. Zur Vervollständigung des Verfahrens muss der Rückstand noch mal mit anderen Säuren oder als Schmelze aufgenommen werden um die Probe komplett in Lösung zu bringen.

Um das Königswasser-Verfahren auf Anwendbarkeit für Klärschlammproben zu prüfen, sind die Referenzproben für diese Methode ungeeignet. In realen Umweltproben liegen die Platinmetalle höchstwahrscheinlich elementar vor und nicht als unlösliche Silikate.

5.5.2 Mikrowellenaufschlüsse von SARM 64 mit Königswasser und ICP-MS-Messung

Beim Aufschluss-Verfahren in der Mikrowelle mit Königswasser resultieren vergleichbare Werte wie bei der offenen Königswasser-Methode.

Aufgrund der unvollständigen Auflösung der Probe in der Mikrowelle werden zu niedrige Konzentrationen erhalten. Der Einfluss von unkontrollierten, interferierenden Elementen ist nicht festzustellen. Die Werte der sechs Aufschlüsse liegen in der gleichen Grössenordnung. Die Ergebnisse der Messung wird in Abb. 60 aufgeführt.

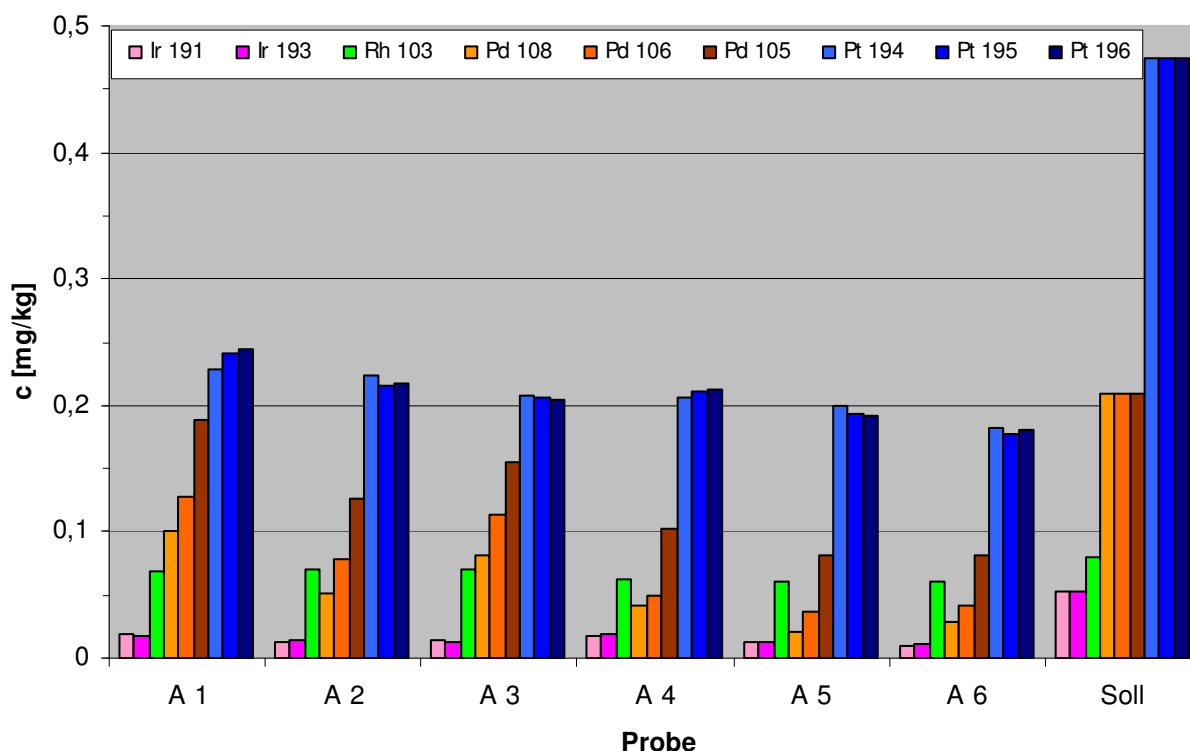


Abb. 60: Mikrowellen-Aufschluss des Referenzmaterials SARM 64 mit Königswasser.

5.5.3 Mikrowellenaufschlüsse von SARM7 mit Säuremischungen und ICP-MS-Messung

Die Optimierung der Säuremischung wird mit dem zertifizierten Referenzmaterial SARM 7 durchgeführt. Die Einwaagen von 0,5 g und 1,0 g werden für den Aufschluss in der Mikrowelle verwendet. Im folgenden werden die Mittelwerte der drei Messergebnisse in den folgenden Abbildungen dargestellt.

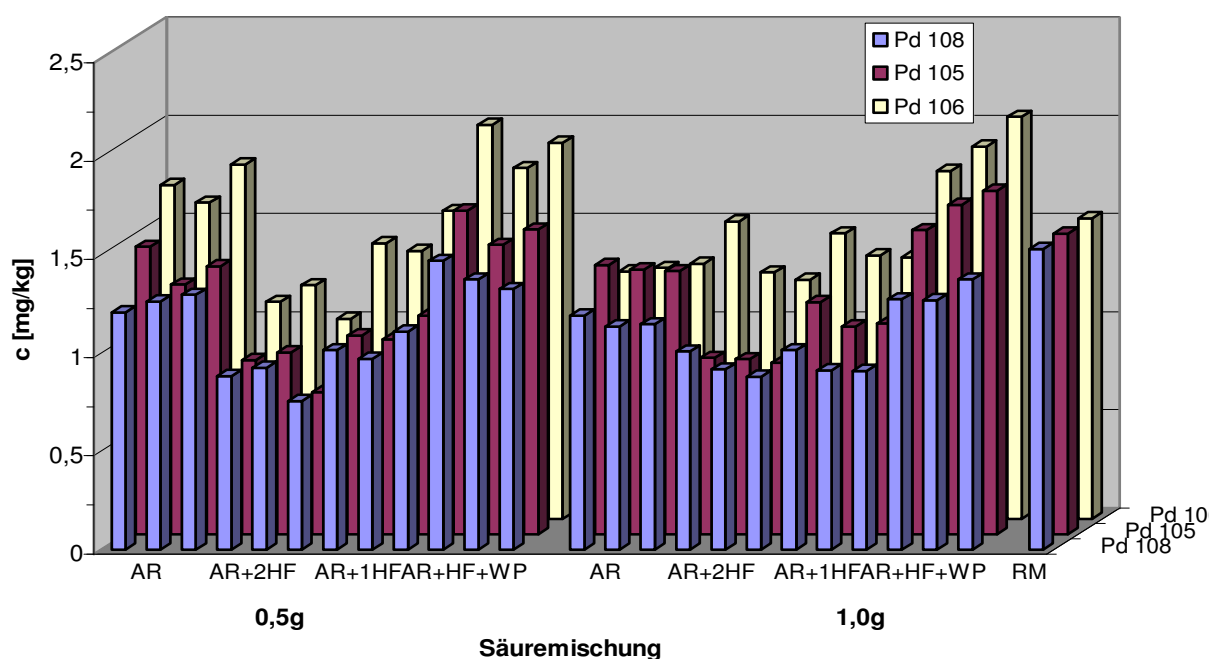


Abb. 61: Pd-Konzentrationen von SARM 7 nach MW-Aufschluss mit verschiedenen Säuren

Die Ergebnisse der MW-Aufschlüsse fallen ebenfalls niedriger aus als die erwarteten Werte. Verglichen mit den Königswasser-Lösungen im Abschnitt 5.5.1 und 5.5.2 sind die Wiederfindungsraten deutlich höher. Die Schwankungen der drei Aufschlüsse untereinander sind niedriger. Innerhalb der verschiedenen Säuremischungen weichen die Pd-Konzentrationen deutlich voneinander ab. Die Pd105 und Pd108-Isotope zeigen bei einer Probeneinwaage von 0,5 g vergleichbare Ergebnisse. Anhand der Ergebnisse wird deutlich, dass sich für Pd die Säuremischung AR+HF+WP eignet. Pd106-Konzentrationen unterscheiden sich deutlich erkennbar von den anderen Isotopen. Im folgenden werden die Ergebnisse der Pt-Messung aufgeführt.

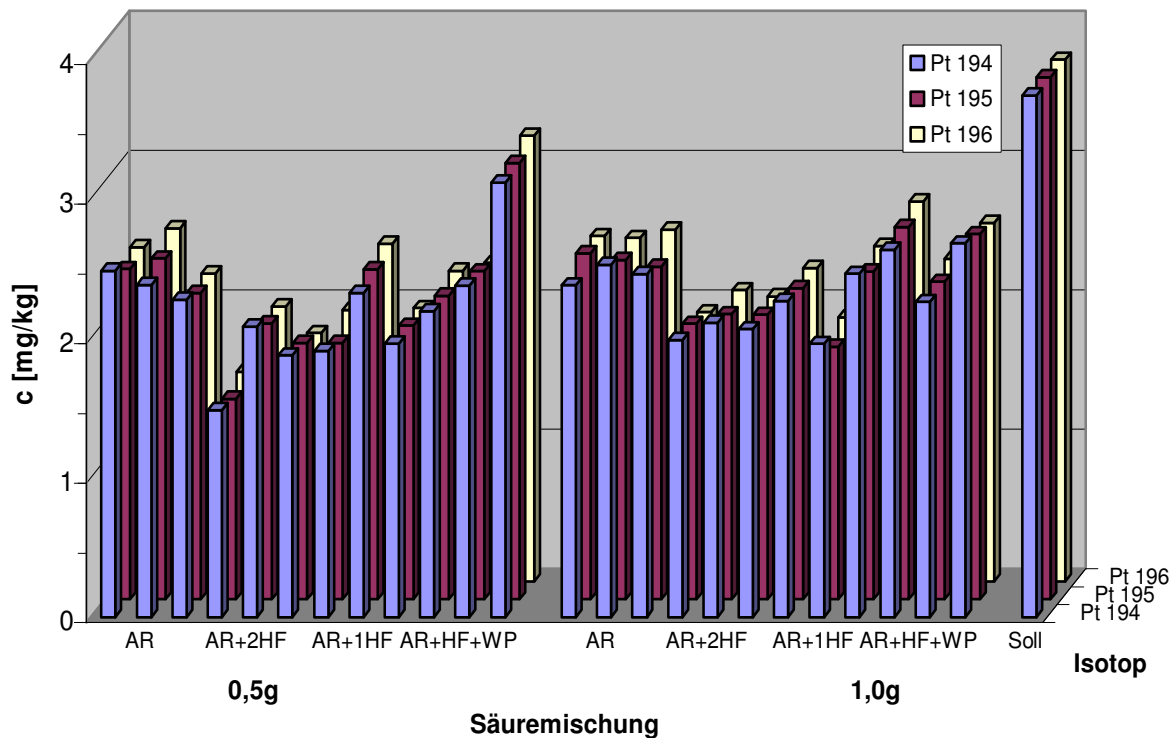


Abb. 62: Pt-Konzentrationen von SARM 7 nach MW-Auflösung und verschiedenen Säuren

Innerhalb einer Messung werden bei den Pt-Isotopen geringfügige Abweichungen ersichtlich. Bei Pt können im Ergebnis keine signifikanten Unterschiede zwischen den Auflösungen mit und ohne HF-Zusatz festgestellt werden.

Die vermuteten Interferenzen von Hafnium sind bei den Messwerten nicht zu sehen und sind daher als nicht relevant einzuordnen. Bei sehr hohen Konzentrationen von Hafnium würde eine Störung durch HfO^+ auftreten. Die Pt-Bestimmung erfolgt ohne Berücksichtigung spektraler Interferenzen.

Die erhaltenen niedrigen Konzentrationen im Vergleich zu den erwarteten Ergebnissen kann in der gewählten hohen Einwaage liegen, obwohl die Ergebnisse der 1,0 g Einwaage nicht stark voneinander differieren. Die Säurekonzentration ist scheinbar nicht ausreichend um diese Menge an Substanz in Lösung zu bringen. Die Einwaagen der Referenzproben für die eingesetzten Säuremengen könnten zu hoch sein und müssten auf 0,2 g reduziert werden. Um gleiche Bedingungen wie bei der Klärschlammprobe zu haben wurden 0,5 g und 1,0 g Probe eingesetzt. In Abb. 63 und Abb. 64 werden die Rh- und Ir-Ergebnisse aufgeführt.

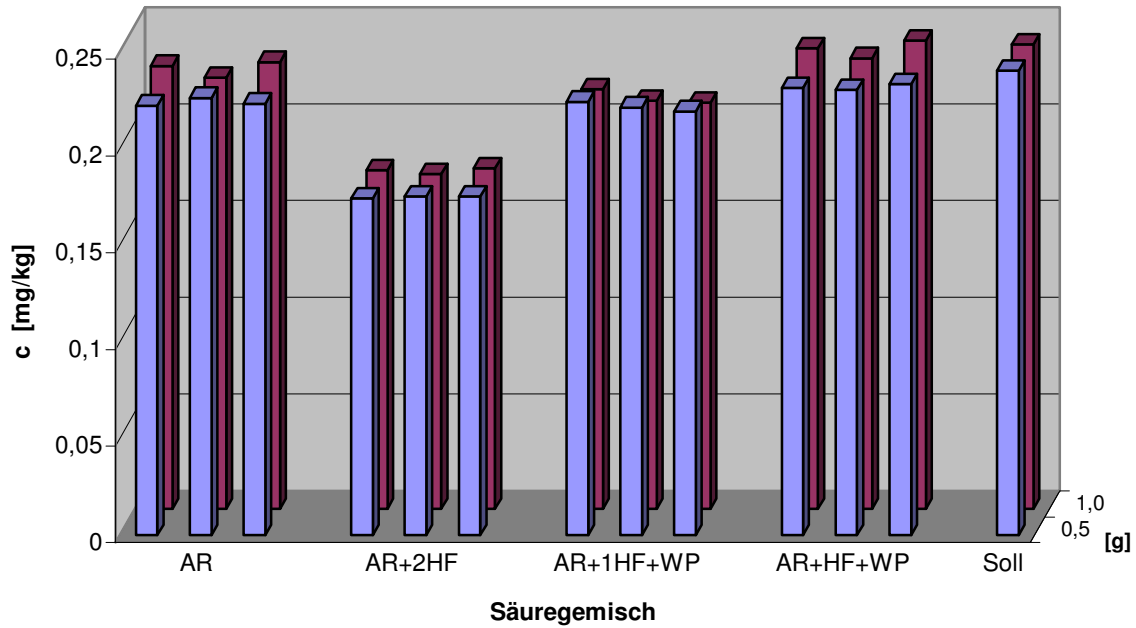


Abb. 63: Rh-Konzentrationen von SARM7 nach MW-Auflschluss und verschiedenen Säuren.

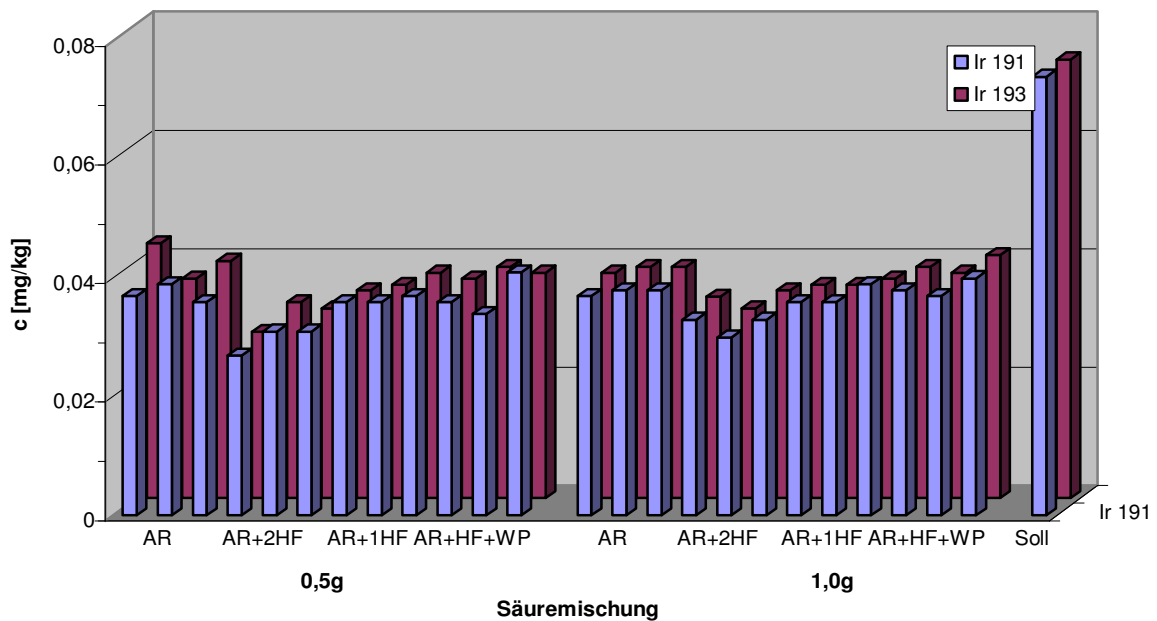


Abb. 64: Ir-Konzentrationen von SARM 7 nach MW-Auflschluss und verschiedenen Säuren.

Die Ergebnisabweichung bei Pt ist in erster Linie auf den unvollständigen Auflschluss zurückzuführen. Bei allen Säuremischungen liegen die erhaltenen Konzentrationen niedriger als der vorgeschriebene Sollwert. Der Einfluss von störenden Elementen aus der Probe ist,

ausser bei Pd, nicht erkennbar. Die Pt-Isotope zeigen alle vergleichbare Resultate. Bei dem vorhandenen Platinmetallgehalt der Referenzprobe ist der Einsatz niedrigerer Einwaagen zu empfehlen, um die gesamte Probe in Lösung zu bringen. Die Messung von realen Proben stellt hierbei jedoch aufgrund des sehr niedrigen PGE-Gehalts ein Problem dar. Eine niedrige Einwaage bedeutet viel weniger PGE in der Probe und kann zu hohen Standardabweichungen führen, da die erhaltenen Lösungen noch mal vor der ICP-MS Analyse verdünnt werden müssen.

Zur vollständigen Umsetzung der Probe kann der silikatische Rückstand nach Zugabe frischer Säuremischung nochmal in der Mikrowelle aufgeschlossen werden. In der Literatur wird der nasschemische Aufschluss aufgrund der Säureresistenz einiger Verbindungen kritisch diskutiert. Eine Unlöslichkeit wird den Chromitgesteinen zugewiesen. Diese Unlöslichkeit bezieht sich auf die Mineralien wie Braggite und Cooperite ((Ru, Os, Ir)S), Sperrylite (PtAs₂) und Lauderite ((Ru, Os, Ir)S₂). Die PGE aus diesen Verbindungen wurden alle als unlöslich eingestuft, da man kein reproduzierbares, analytisches Resultat erzielte.

Durch Einsatz von hochauflösenden Sektorfeld ICP-MS- Geräten (SF-ICP-MS) wird versucht, die möglichen Interferenzen zu eliminieren. Hierbei stösst man auf technische Grenzen, weil selbst diese Geräte das notwendige Auflösungsvermögen nicht aufbringen. Für einige Molekülioneninterferenzen ist eine deutlich höhere Auflösung notwendig. Vor allem bei Elementen mit einem Isotop wird es problematisch, wenn die Auflösung nicht ausreicht und keine weiteren störungsfreien Isotope vorhanden sind. Einziger Ausweg bleibt nur die Matrixabtrennung oder die mathematische Korrektur.

5.5.4 ICP-MS- und GF-AAS-Messungen der Schmelzaufschlüsse von SARM

ICP-MS-Messung

Um die PGE-Konzentrationen in den südafrikanischen, zertifizierten Referenzproben (SARM 64 und SARM 7) quantitativ mit Hilfe des Schmelzaufschlusses und der Telluranreicherung zu bestimmen, wurden je Referenzmaterial vier Proben mit einer Einwaage von 2,5 g Probe und 10 g Na₂O₂ zur Analyse herangezogen. Die ICP-MS-Ergebnisse der geologischen Probe SARM 7 wird in Abb. 65 dargestellt.

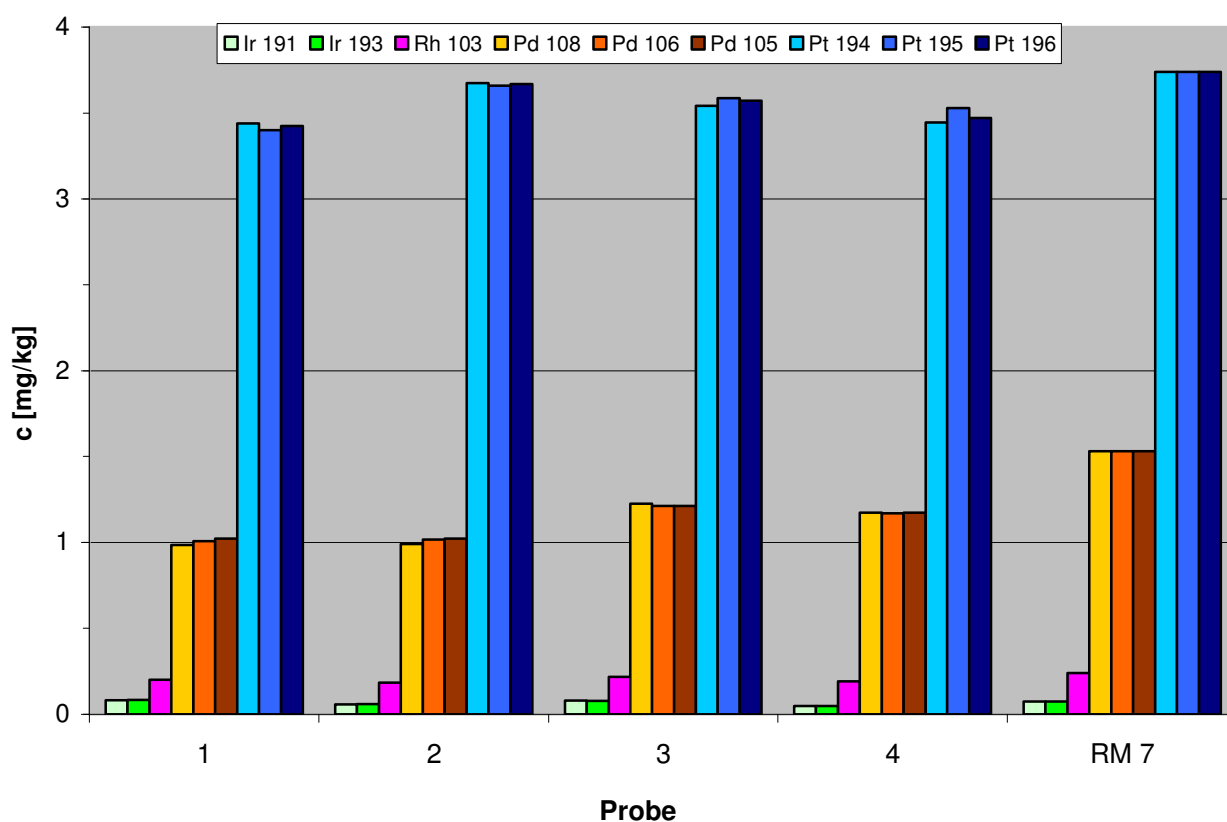


Abb. 65: ICP-MS-Messungen der Schmelzaufschlüsse von SARM 7

In Abb. 65 wird die Anwendbarkeit des Verfahrens auf die verwendete Referenzprobe verdeutlicht. Das entwickelte Verfahren unterscheidet sich von den nasschemischen Methoden durch die erhaltenen Wiederfindungsraten. Im Durchschnitt liegen die Wiederfindungsraten aller Messungen bei 72% Pd, 95% Pt, 83% Rh und 91% Ir. Die relativen Standardabweichungen der Messungen liegen zwischen 0,8 und 7,0 %. Der Einfluss der Interferenzen ist nicht festzustellen. Die einzelnen Ergebnisse sind im Anhang Kap. 5.5.4 zu finden.

Die Durchführbarkeit und Anwendbarkeit des Verfahrens wird durch die Ergebnisse der mehrfachen Untersuchungen der Referenzprobe SARM 64, mit den niedrigen Platinmetallgehalten, bestätigt. Die Mittelwerte der vier Probenwerte ergeben im Durchschnitt Wiederfindungsraten zwischen 86% und 106%. Die Standardabweichungen der einzelnen Messungen liegen zwischen 1,3 und 12,3%. In Abb. 66 werden die Ergebnisse der SARM 64-Aufschlüsse dargestellt.

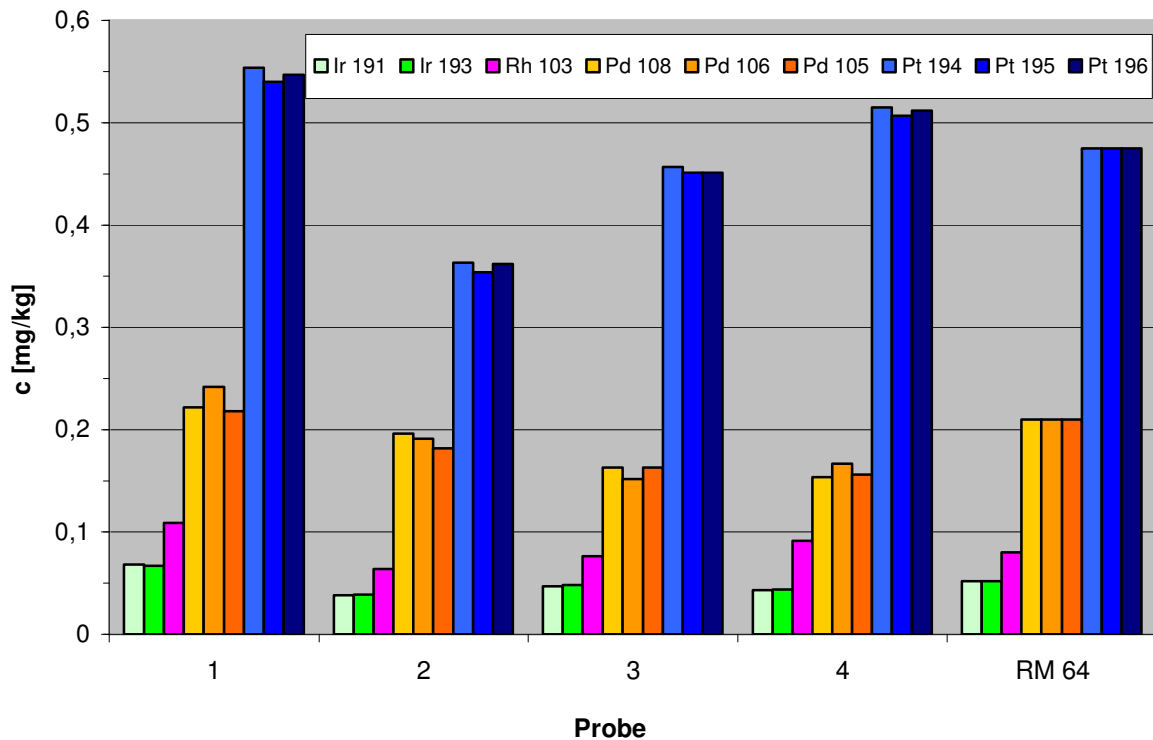


Abb. 66: ICP-MS-Messungen der Schmelzaufschlüsse von SARM 64

Im Vergleich zu den Ergebnissen mit Königswasser- und Mikrowellenaufschlüssen werden mit dem Schmelzaufschluss deutlich bessere Werte erzielt. In Tab. 37 werden die Mittelwerte aus vier Proben nach dem Schmelzaufschluss zusammengefasst dargestellt. Zum Vergleich werden die Mittelwerte aus Königswasser- und Mikrowellenaufschluss mit Königswasser aufgeführt.

Die Interferenzen von Zirkonium auf die Massen Pd106 und Pd108 wirken sich überhaupt nicht auf das Schmelzverfahren aus. Auch bei Störungen beider Isotope bleibt Pd105 nach der Anreicherung ungestört und kann als Ergebnis ohne Korrektur angegeben werden.

Tab. 37: Mittelwerte der ICP-MS-Messungen der Schmelz-, Königwasser- und Mikrowellenaufschlüsse (Sch-, KW- und MW) von SARM 7 und SARM 64

Element	SARM 64				SARM 7			
	Schm [mg/kg]	KW [mg/kg]	MW [mg/kg]	RM [mg/kg]	Schm [mg/kg]	KW [mg/kg]	MW [mg/kg]	RM [mg/kg]
Pd 108	0,184	0,04	-	0,210	1,094	0,054	0,054	1,53
Pd 106	0,188	0,052	-	0,210	1,102	0,074	0,074	1,53
Pd 105	0,188	0,114	-	0,210	1,108	0,123	0,123	1,53
Pt 194	0,472	0,179	-	0,475	3,526	2,095	0,208	3,74
Pt 195	0,463	0,183	-	0,475	3,545	2,073	0,207	3,74
Pt 196	0,468	0,184	-	0,475	3,535	2,105	0,209	3,74
Rh 103	0,085	0,068	-	0,080	0,198	0,232	0,066	0,24
Ir 191	0,049	0,01	-	0,052	0,067	0,014	0,014	0,74
Ir 193	0,050	0,01	-	0,052	0,067	0,015	0,015	0,74

Ergebnisse: Mittelwert aus 4 Aufschlüssen, Schm: Schmelzaufschluss, KW: Königwasseraufschluss, MW: Mikrowellenaufschluss, RM: Referenzmaterial

GF-AAS-Messung

Zur Bestimmung der Analyten am GF-AAS werden die Referenzproben SARM 64 und SARM 7 nach einem Schmelzaufschluss angereichert und vermessen. In Abb. 67 und Abb. 68 werden die Ergebnisse der Analysen aufgeführt.

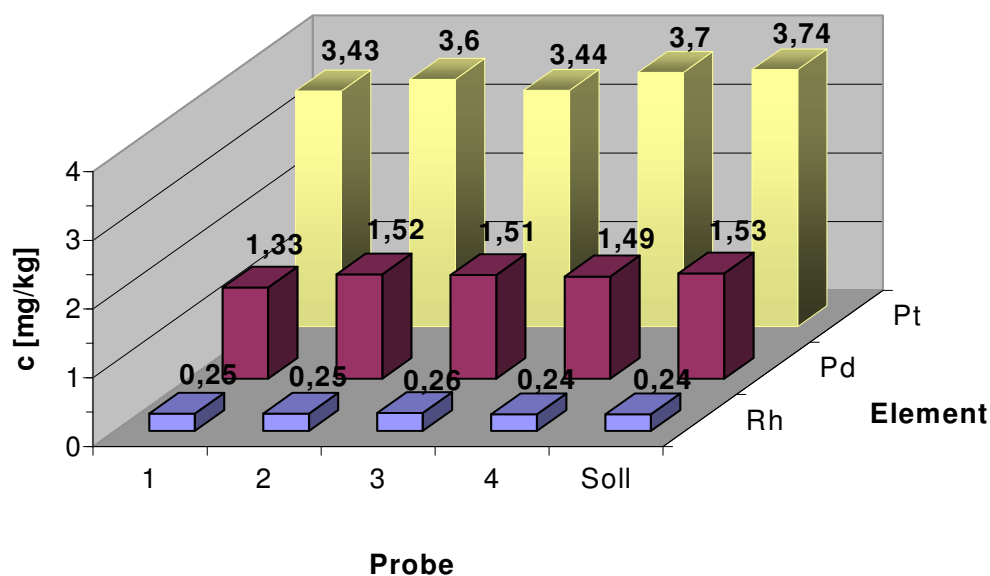


Abb. 67: GF-AAS-Messungen der Schmelzaufschlüsse von SARM 7

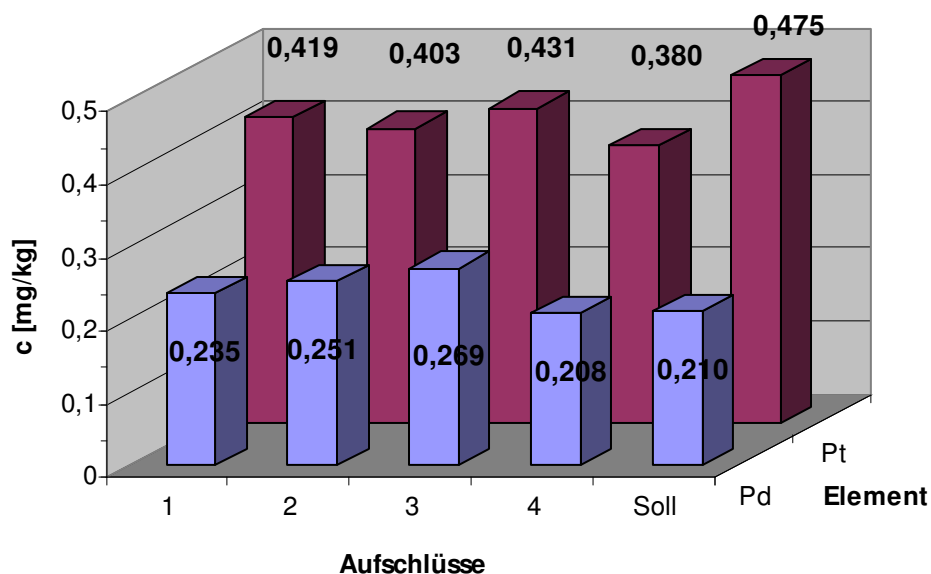


Abb. 68: Ergebnisse der GF-AAS-Messungen der Schmelzaufschlüsse von SARM 64

Den Analysenergebnissen kann entnommen werden, dass die ermittelten Gehalte im unteren als auch im höheren $\mu\text{g/kg}$ -Bereich verglichen mit den zertifizierten Werten der Referenzproben eine geringe Abweichung aufweisen. Die einzelnen Proben der GF-AAS-Messungen zeigen eine niedrige Standardabweichung. Dies deutet darauf hin, dass die angewandte Methode reproduzierbar ist. Die relative Standardabweichung der untersuchten Proben variieren zwischen 1,3 % und 12 %. Die Wiederfindungsraten liegen insgesamt zwischen 80 %-128 % bei SARM 64 (Abb. 68) und 87 %-107 % bei SARM 7 (Abb. 67).

5.5.5 Wiederholungsaufschlüsse mit anschliessender GF-AAS-Messungen der Schmelzaufschlüsse von SARM 64

Der komplette Schmelzaufschluss mit der kombinierten Tellur-Anreicherung zeigt, dass die Bestimmung der PGE möglich ist. Zur Überprüfung der Wiederholbarkeit werden 10 Schmelzen der Referenzprobe vorbereitet und am GF-AAS untersucht. Der Einfluss von vorhandenem Zirkonium in der Lösung wird dabei eine untergeordnete Rolle spielen.

In Tab. 38 und im Anhang (Kap. 5.5.5) werden die Ergebnisse der Aufschlüsse mit Wiederfindungsraten aufgeführt.

Tab. 38: Ergebnisse der Einzelementbestimmung der PGE am GF-AAS nach Schmelz-aufschluss, SARM 64

Probe	Pt		Pd		Rh		Ir	
	c(mg/kg)	WR [%]	c(mg/kg)	WR [%]	c(mg/kg)	WR [%]	c(mg/kg)	WR [%]
1	0,341	71,7	0,147	69,8	0,070	87,5	0,055	105,8
2	0,465	97,8	0,185	88,1	0,076	94,6	-	-
3	0,459	96,7	0,194	92,4	0,076	95,5	-	-
4	0,356	74,9	0,151	71,9	0,072	90,3	0,058	111,5
5	0,391	82,3	0,140	66,5	0,074	92,8	0,057	109,6
6	0,368	77,4	0,155	73,9	0,071	89,0	0,052	100,0
7	0,498	104,8	0,172	82,0	0,072	89,9	-	-
8	0,482	101,5	0,182	86,7	0,077	95,7	-	-
9	0,343	72,3	0,165	78,6	0,077	96,5	0,060	115,4
10	0,383	80,7	0,162	77,3	0,075	93,8	0,045	86,5
c(mg/kg)	0,341-0,498		0,140-0,194		0,070-0,077		0,045-0,060	
RM	0,475		0,21		0,08		0,052	
WR [%]	71-105		66-92		87-96		87-115	

Die Wiederfindungsraten liegen bei Platin zwischen 71-105 %. Es sind Schwankungen innerhalb der Messreihe zu beobachten. Bei Palladium werden Wiederfindungsraten im Bereich 66-92 % und bei Rhodium 87-96 % erhalten. Im Vergleich zu Pt und Pd werden bei Rh reproduzierbare Werte erhalten. Nach der Anreicherung wird ebenfalls Iridium mit 87-115 % gemessen.

In Abb. 69 werden die Ergebnisse der zehn Schmelzaufschlüsse schematisch dargestellt.

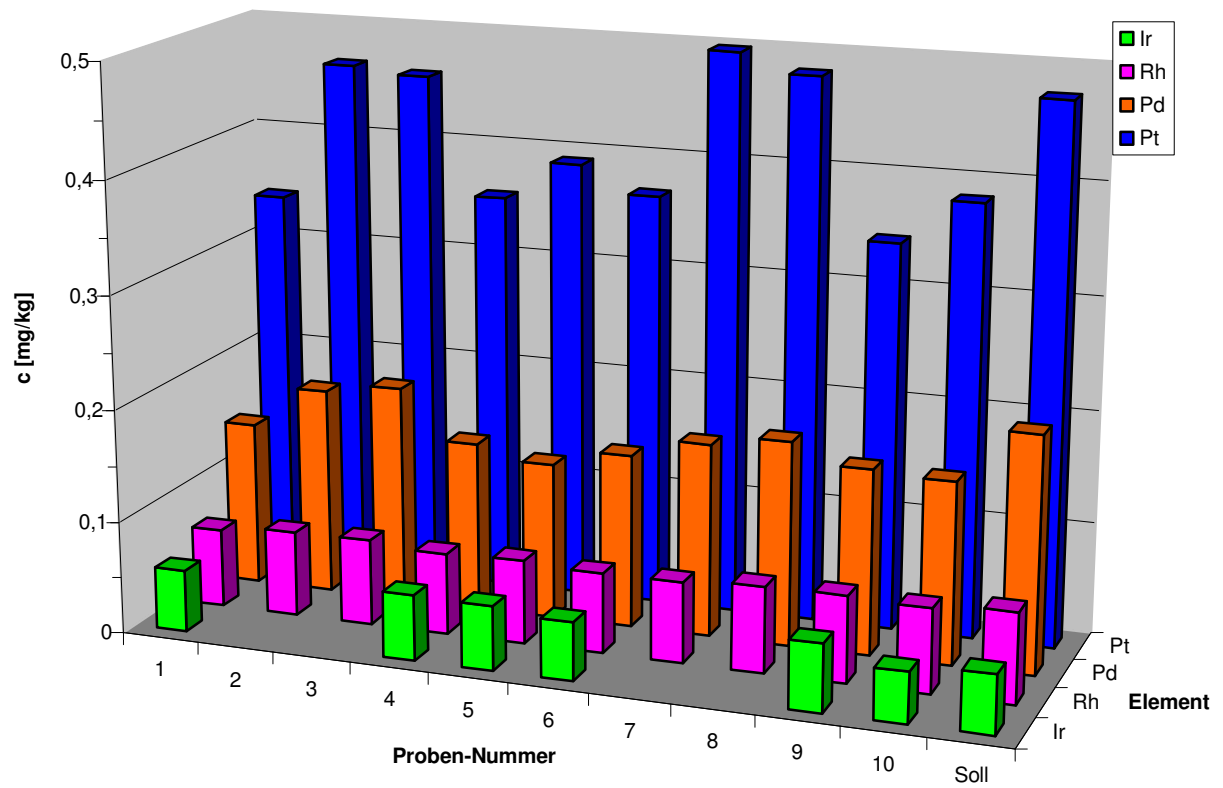


Abb. 69: Einzelementbestimmung der PGE am GF-AAS nach Schmelzaufschluss, SARM 64

6 Analyse von Boden- und Klärschlammproben

6.1 Ergebnisse der NiS-fire-assay-Analyse

Sechs Proben, bestehend aus fünf Bodenproben und einer Klärschlammprobe, wurden von Herrn Prof. Zereini, an der Universität Frankfurt, zur Verfügung gestellt. Diese wurden mit Hilfe der NiS-Dokimasie untersucht. Die erfassten Konzentrationen sind in Tab. 39 aufgeführt.

Beim Tunnelstaub handelt es sich um eine zertifizierte Probe, die von der Universität München zur Verfügung gestellt wurde.

Tab. 39: Konzentrationen der Boden- und Klärschlammproben nach einer NiS-Dokimasie

Probe	Einwaage [g]	Pd [µg/kg]	Pt [µg/kg]	Rh [µg/kg]
Boden 1	49,4	131	316	52
Boden 2	50,1	39	175	33
Boden 4	48,5	75	300	52
Boden 6	50,2	19	75	7
Boden 9	43,2	8	60	6
Klärschlamm	34,4	26	119	18
Tunnelstaub RD	-	6,0	81,3	12,8
SARM 64	-	210	475	80

Diese Proben werden im Folgenden nach einem Mikrowellenaufschluss mit Hilfe der ICP-MS bestimmt.

6.2 Mikrowellenaufschluss

Bei den Untersuchungen der Klärschlammprobe hat sich im Abschnitt 5 gezeigt, dass die Matrix einen Einfluss auf die Analyse der PGE hat - sei es der offene Königswasseraufschluss oder der geschlossene Mikrowellen-Aufschluss. Dies konnte auch bei den verwendeten Referenzmaterialien wiederholt nachgewiesen werden. Die Zusammensetzung der untersuchten Referenzproben unterscheidet sich erheblich von den zu untersuchenden Umweltproben. Aus dem Grund wird wiederholt der Mikrowellen-Aufschluss von Boden- und Klärschlammproben, in Tab. 39 aufgelistet, durchgeführt und die Ergebnisse miteinander verglichen. Es handelt sich hierbei nicht um zertifizierte Proben, sondern die aufgeführten Ergebnisse in Tab. 37 (erzielt durch die NiS-Dokimasie), dienen lediglich als Vergleich zu dem angewandten Verfahren, dem Mikrowellentechnik. Da die Matrix dieser Proben den zu

untersuchenden Klärschlammproben dieser Arbeit ähnelt sind vergleichbar störende Interferenzen zu erwarten.

Aufgrund der geringen Einwaage der vorhandenen Feststoffproben und dem Tunnelstaub werden jeweils drei MW-Aufschlüsse mit jeweils 0,5 g Probe durchgeführt. Neben den Bodenproben wird SARM 64 zusammen mit dem Tunnelstaub als Vergleichsmessungen mit der Mikrowellentechnik durch Zugabe von Königswasser und Wasserstoffperoxid aufgeschlossen und am ICP-MS vermessen. Die Ergebnisse sind in Kap. 6.3 aufgeführt.

6.3 Messung der Proben am ICP-MS

Die direkte Messung der PGE-Isotope wird aufgrund der Matrixzusammensetzung gestört. Um den Arbeitsschritt der Anreicherung durch Ionenaustauscher oder Tellur zu umgehen, wird hier der Versuch unternommen, diese durch mathematische Korrekturen zu berücksichtigen. Hierbei werden die störenden Elemente bei einem anderen Isotop bestimmt und mit dem Platinmetall-Isotop zum Korrekturfaktor berechnet.

Nach Kalibration mit angesäuerten Standardlösungen werden die verdünnten Probelösungen am ICP-MS vermessen. Zwischen den Proben wird das Gerät wiederholt mit Blindlösung durchgespült. Die Gehalte der einzelnen Aufschlüsse mit Mittelwerten und den Wiederfindungsraten werden im Anhang aufgeführt. Die Ergebnisse von Pt, Pd und Rh werden graphisch in Abb. 70, Abb. 71, Abb. 72 und im Anhang (Kap. 6.3) dargestellt.

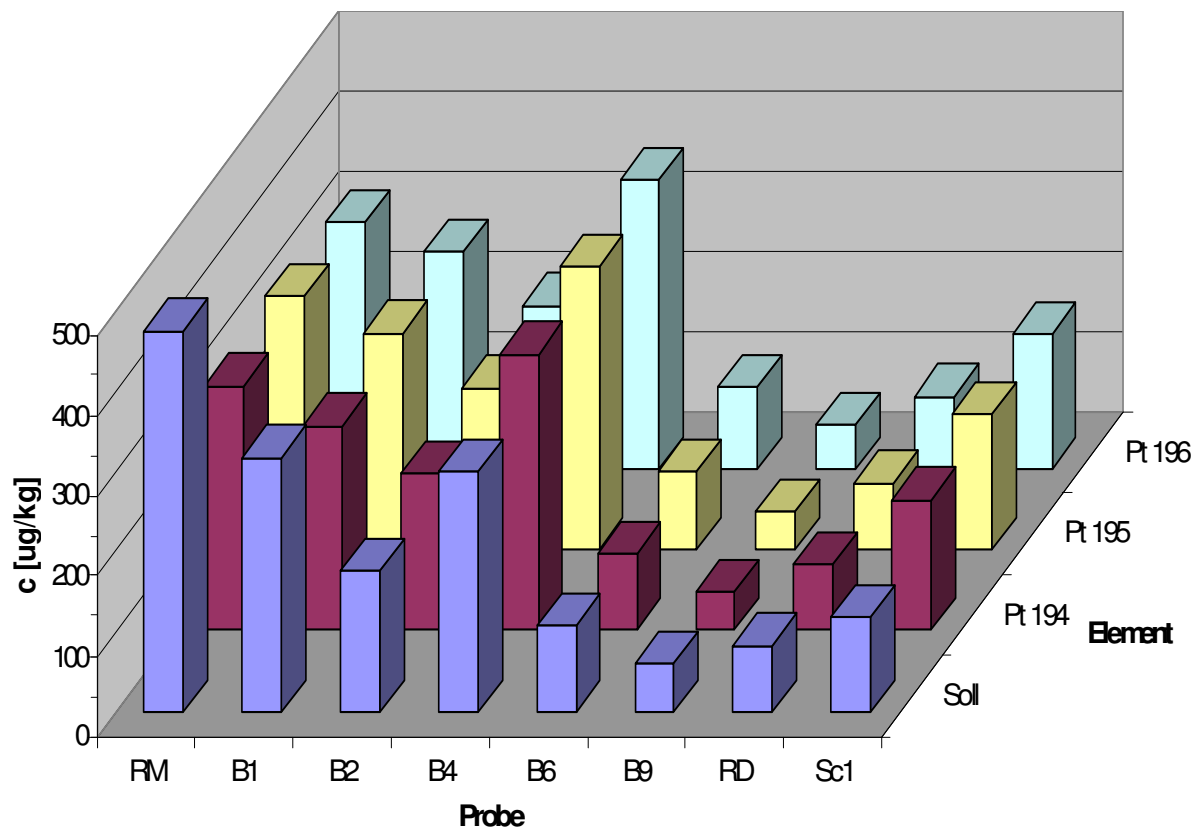


Abb. 70: Platin-Konzentrationen der Bodenproben nach MW-Aufschluss

Die Ergebnisse der einzelnen Platin-Isotope sind fast identisch. Es sind ebenfalls keine grossen Unterschiede zwischen den gemessenen und den erwarteten Werten zu sehen. Dies wird durch die akzeptablen Wiederfindungsraten bestätigt. Bei den Bodenproben liegen sie bei 80-89 %, dem Klärschlamm bei 137–140 %, dem Tunnelstaub bei 83–89 % und dem Referenzmaterial zwischen 64 und 66 %.

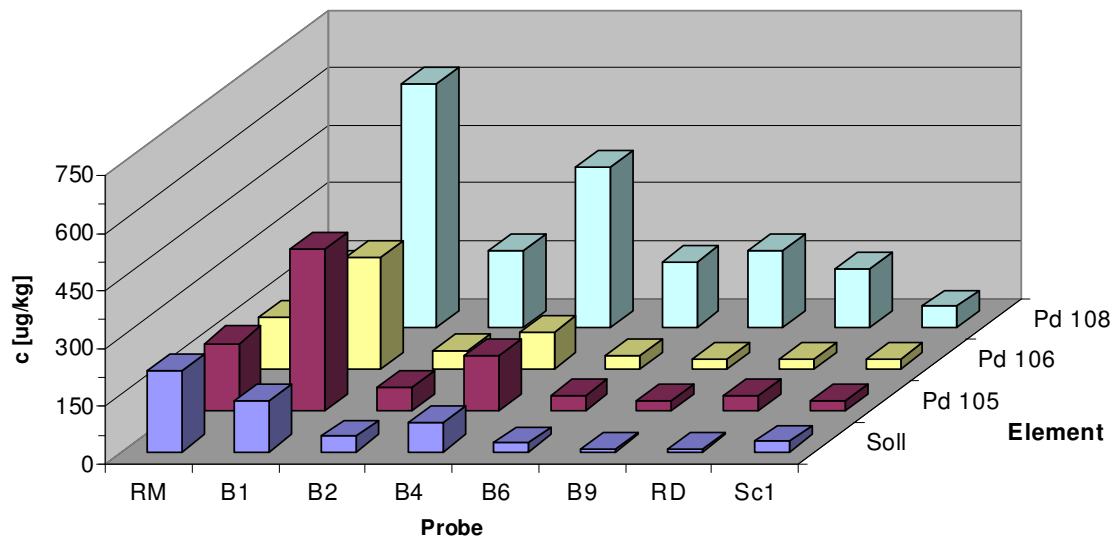


Abb. 71: Palladium-Konzentration der Bodenproben nach MW-Auflchluss

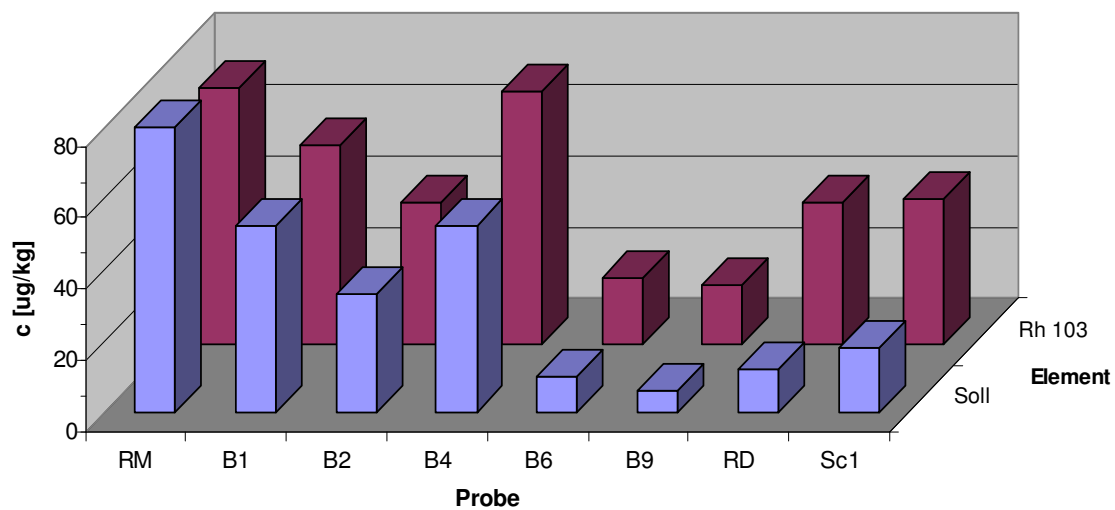


Abb. 72: Rhodium-Konz. Der Bodenproben nach MW-Auflschluss

Pd108 weicht bei den Bodenproben sowie der Tunnelstaubprobe stark von den erwarteten Konzentrationen ab. Ausser bei der Probe B1 und B4 sind die erzielten Ergebnisse der Massen Pd105 und Pd106 im akzeptablen Bereich. Rh-Konzentrationen bei SARM 64 und den Bodenproben B1 bis B4 sind vergleichbar mit den Soll-Werten.

7 Methodenvalidierung-Ringtest

7.1 Test-Proben

Im Rahmen dieser Arbeit wurde an einer Vorstufe des Methodenvalidierungsverfahrens teilgenommen, indem Proben verschiedenen Ursprungs untersucht wurden. Nach der erfolgreichen Validierung des Schmelzverfahrens für die Platinmetalle Pt, Pd, Rh und Ir bei den Referenzproben und den guten Wiederfindungsraten bei den Klärschlammproben sollen die Feststoffproben mit variierendem Gehalt an PGE in unterschiedlicher Matrix quantitativ analysiert werden. Bei den Proben handelt es sich um Autobahn-Randstreifenproben aus 1m und 5 m Entfernung, Autobahn-Absetzbecken-Sediment, BCR-Strassenstaub-Referenzmaterial und die Klärschlammprobe aus dem Landesumweltamt Düsseldorf (LUA). Die Untersuchungen werden von verschiedenen Instituten mit eigenen optimierten Verfahren durchgeführt und am Ende miteinander verglichen. Alle beteiligten Laboratorien sollten ihre Aufschlussmethoden anhand dieser Proben einsetzen. Die verwendeten Proben sind in Tab. 40 aufgeführt.

Tab. 40: Untersuchte Proben

Nr.	Probe
1-1 m	1 m Randstreifen Autobahn
2-5 m	5 m Randstreifen Autobahn
3-AB	Absetzbecken Autobahn, Sediment
4-KS	Klärschlamm LUA
5-BCR	BCR-723

7.2 Ergebnisse der Schmelzaufschlüsse

Die Ergebnisse der Schmelzaufschlüsse mit anschliessender Tellur-Anreicherung, ICP-MS-Messung und mathematischer Korrektur werden in Tab. 41 aufgelistet. Es werden jeweils drei Aufschlüsse bei jeder Probe durchgeführt. Bei den Werten handelt es sich um die Mittelwerte aus drei Messungen. Bei Probe 5-BCR werden aufgrund Tiegelbruchs zwei Ergebnisse aufgeführt.

Tab. 41: Pd, Pt und Rh-Ergebnisse (korrigierte und nicht korrigierte Werte) nach Schmelzaufschluss und Te-Anreicherung, c[µg/kg]

Probe	Pd-105	Pd-106	Pd-108	Pt-194	Pt-195	Pt-196	Rh-103
1-1 m	13	15,3	14,6	30,1	30,6	30,1	6,0
	13	63	31	31	31	32	5,4
	13	67	32	25	26	26	4,8
korrigiert	13	13,7	14,1	30,1	30,6	30,1	6,0
	13	13	14	31	31	32	5,4
	13	15	14	25	26	26	4,8
2-5 m	5,6	172	63	12	11	14	1,7
	20	59	34	8,6	8,2	8,9	0,51
	4,8	83	31	9,7	9,0	11	1,4
korrigiert	5,5	6,1	5,8	12	11	14	1,7
	20	21	21	8,6	8,2	8,9	0,51
	4,7	6,8	5,1	9,7	9,0	11	1,4
3-AB	48	79	59	96	100	97	19
	37	84	55	98	99	99	19
	32	43	37	90	92	91	18
korrigiert	48	48	49	96	100	97	19
	37	38	39	98	99	99	19
	32	33	33	90	92	91	18
4-KS	37	129	70	53	52	54	14
	30	128	64	47	47	49	12
	33	152	98	59	59	47	12
korrigiert	37	41	40	53	52	54	14
	30	34	32	47	47	49	12
	33	36	35	59	59	47	12
5-BCR	5,4	8,3	7,5	53	55	53	10
	9,1	12,3	10,1	55	56	54	9,8
korrigiert	5,4	5,5	6,5	53	55	53	10
	9,0	9,4	9,1	55	56	54	9,8

1m, 5m=Entfernung zum Straßenrand, AB=Absetzbecken, KS=Klärschlamm,BCR=Zertifizierte Staubprobe

Zwischen den korrigierten und nicht korrigierten Pd-Konzentrationen in Tab. 42 sind Unterschiede festzustellen. Aufgrund der Verschleppung von Matrixkomponenten nach der Anreicherung in die Analysenlösung sind Interferenzen von Zr vorhanden. Die Störungen treten bei den Isotopen Pd106 und Pd108 auf und sind in Tab. 37 in brauner Schrift hervorgehoben. Die mathematische Korrektur erfolgt nach der Messung der Zirkonium-Intensität und die Bildung eines Korrekturfaktors. Die Wirkung der Korrektur macht sich sehr stark bemerkbar und ist bei Pd106 und Pd108 unbedingt notwendig. Ohne die

Berücksichtigung der Interferenzen weichen die einzelnen Ergebnisse voneinander stark ab. Die Stärke der Störung ist ebenfalls von der Beschaffenheit der Matrix abhängig.

Pd105 enthält bei allen Aufschlüssen keine Zr-Störung und eine mathematische Korrektur ist nicht notwendig. Es wird nicht durch die Matrix interferiert. Die korrigierten, in Tab. 37 in oranger Farbe hervorgehoben, sowie die nicht korrigierten Messwerte sind fast identisch. Innerhalb der Aufschlüsse sind auch bei niedrigen Gehalten keine grossen Abweichungen der Ergebnisse zu sehen. Die Mittelwerte und RSD der korrigierten Ergebnisse sind in Tab. 42 aufgeführt.

Tab. 42: Pd, Pt und Rh-Mittelwerte nach Schmelzaufschluss und Te-Anreicherung [µg/kg]

Probe	Pd-105	Pd-106	Pd-108	Pt-194	Pt-195	Pt-196	Rh-103
1-1m	13	13,90	14,03	28,70	29,20	29,37	5,40
RSD	0	7,30	0,41	11,27	9,52	10,44	11,11
2-5m	5,10	6,45	5,45	10,85	10,00	12,50	1,55
RSD	11,09	7,67	9,08	14,99	14,14	16,97	13,69
3-AB	39	39,67	40,33	94,67	97,00	95,67	18,67
RSD	20,99	19,25	20,04	4,40	4,49	4,35	3,09
4-KS	33,33	37	35,67	50,00	49,50	51,50	12,7
RSD	10,5	9,7	11,3	8,49	7,14	6,87	9,12
5-BCR	7,20	7,45	7,80	54,00	55,50	53,50	9,90
RSD	35,36	37,02	23,57	2,62	1,27	1,32	1,43
WR	120	124	130	66	68	66	77
BCR-RM	6,0	6,0	6,0	81,3	81,3	81,3	12,8

MW=Mittelwert, RSD=rel. Standardabweichung, 1m, 5m=Entfernung zum Straßenrand, AB=Absetzbecken, KS=Klärschlamm, BCR=Zertifizierte Staubprobe

Bei der Probe aus 1 m Abstand zur Verkehrsstrasse werden reproduzierbare Ergebnisse bei Pd, Pt und Rh erhalten. Alle drei Aufschlussdaten aus 1 m-Leitplankenentfernung liegen, verglichen mit den Messwerten aus 5 m Abstand, im erwarteten deutlich höheren Bereich. Der Pd-Gehalt aus 1m-Entfernung beträgt bei den Pd-Massen etwa 13,6 µg/kg mit relativen Standardabweichungen von 0 bis 7,3 %. Ein erhöhter Pd-Wert aus 5 m-Entfernung ist entweder durch eine an Pd stärker angereicherte Probe zustande gekommen oder ist auf Kontamination zurückzuführen. Für Platin liegt der Mittelwert bei 29,1 µg/kg mit einer RSD von 9,5-11,3 %. Der Rhodiumgehalt variiert zwischen 4,8 und 6,0 µg/kg mit der RSD von 11,1 %.

Im Vergleich zu den Proben direkt am Strassenrand zeigen die Proben aus 5 m-Entfernung deutlich niedrigere Pd-, Pt-, und Rh-Ergebnisse. Eine Abnahme der PGE-Gehalte mit zunehmender Entfernung zur Strasse ist zu beobachten. Die Konzentrationen bei Pd sind bei zwei Aufschlüssen um fast die Hälfte reduziert und betragen 5 bis 6,8 µg/kg. Die Abnahme der Gehalte ist ebenfalls bei Pt mit 8,2-12 µg/kg festzustellen. Vor allem die Rh-Konzentrationen mit 0,5-1,7 µg/kg zeigen deutlich niedrigere Werte [159, 160].

Die Aufschlussdaten in den Sedimentproben (3-AB) zeigen eine erhöhte Konzentration von Pd, Pt und Rh. Eine Abweichung innerhalb der drei Aufschlüsse ist bei Pd festzustellen. Die Ergebnisse variieren zwischen 32 und 49 µg/kg. Die Mittelwerte der drei Pd-Massen betragen ca. 40 µg/kg mit 20 % RSD. Die Unterschiede der Einzelwerte der Proben ist auf Homogenität von Pd im Sediment zurückzuführen. Bei den Pt und Rh-Ergebnissen sind diese starken Abweichungen nicht zu sehen. Die Pt-Werte liegen zwischen 90-100 µg/kg. Der Mittelwert liegt bei den Pt-Isotopen zwischen 95-97 µg/kg mit RSD von maximal 4,5 %. Konstante Ergebnisse werden bei Rh mit 18,7 µg/kg und 3,1 % RSD erhalten. Die Konzentrationen des Absetzbeckens sind deutlich höher als die Ergebnisse der Bodenproben aus 1 m-Leitplankenentfernung und ebenfalls der Klärschlammprobe. Hierbei ist die Anreicherung der Edelmetalle im Absetzbecken über einen langen Zeitraum zu berücksichtigen. Die in dieser Versuchsreihe erhaltenen Pd, Pt und Rh-Konzentrationen der eigenen Klärschlammprobe sind vergleichbar mit den Ergebnissen aus Kapitel 5.3 und bestätigen die Anwendbarkeit des Verfahrens.

In der Staubprobe 5-BCR werden bei Pd höhere Werte erhalten als erwartet. Die Wiederfindungsraten liegen zwischen 120 und 130 %. Bei Pt und Rh dagegen, mit Wiederfindungsraten von 66-68 % und bei 77 %, werden niedrigere Konzentrationen als vorgegeben gemessen.

In Abb. 73, Abb. 74 und Abb. 75 werden die Ergebnisse der Te-Anreicherung bei Pd, Pt, und Rh graphisch wiedergegeben.

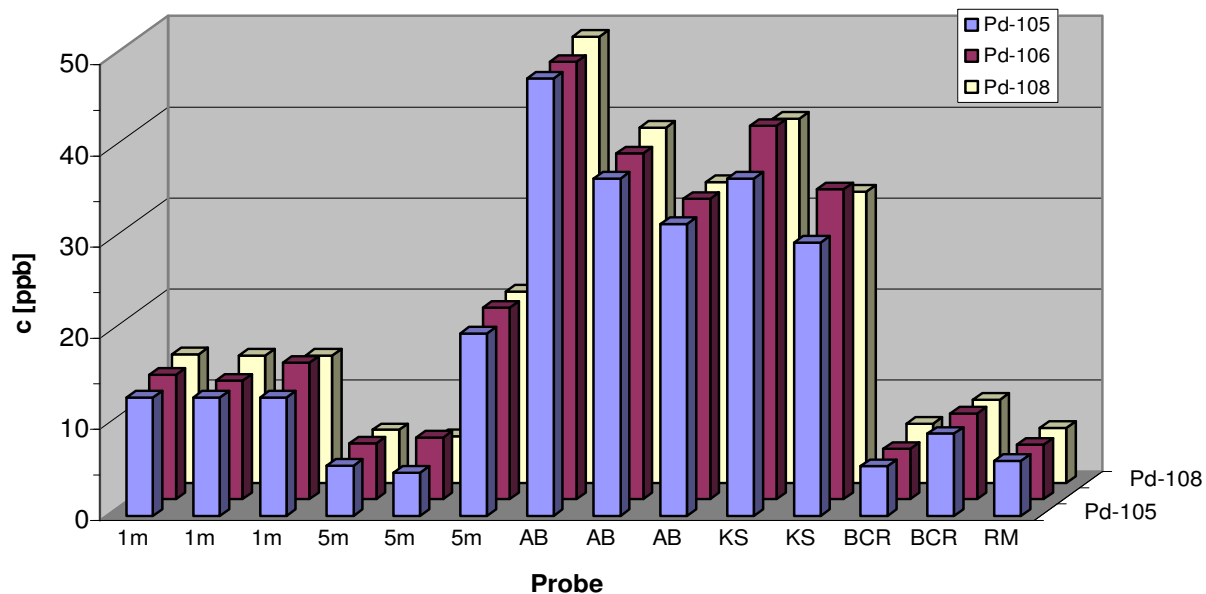


Abb. 73: Pd-Konzentrationen nach Schmelzaufschluss, Te-Anreicherung und ICP-MS-Messung

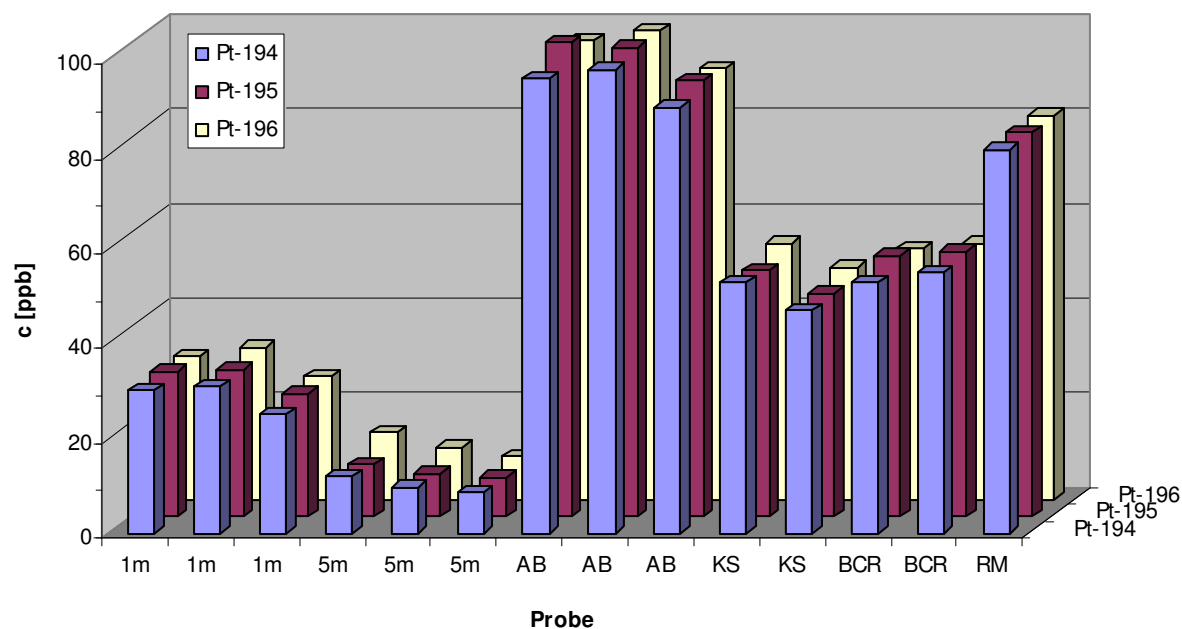


Abb. 74: Pt-Konzentrationen nach Schmelzaufschluss, Te-Anreicherung und ICP-MS-Messung

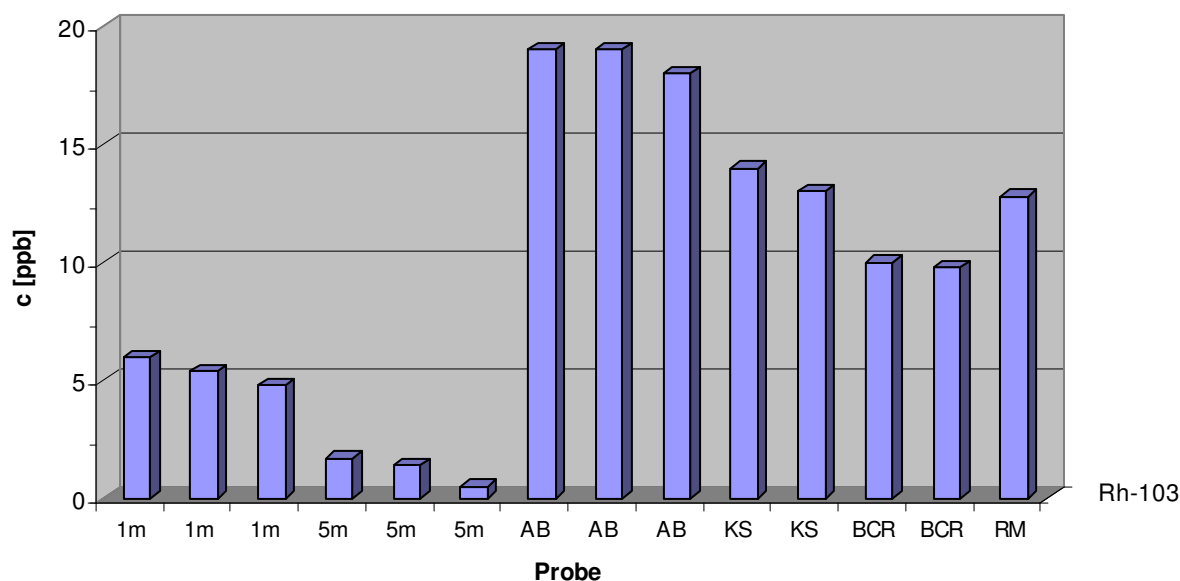


Abb. 75: Rh-Konzentrationen nach Schmelzaufschluss, Te-Anreicherung und ICP-MS-Messung

Neben dem Schmelzaufschluss wurden die Proben nach Aufschluss mit Königswasser und die Mikrowellentechnik analysiert. Die Ergebnisse aus der direkten Analyse am ICP-MS ohne eine vorgeschaltete Anreicherung zeigen, dass die Ergebnisse voneinander stark abweichen. Durch den Einsatz des Ionenaustauschers Dowex sollen die Matrixelemente der Probe nach dem Mikrowellenaufschluss, vor allem Sr, soweit entfernt werden, dass die Interferenzen der PGE bei der ICP-MS-Analyse eliminiert werden. Die Analyse dieser Lösungen zeigte, dass die Extraktion nicht vollständig war. Die Interferenzen wirkten sich auf die Analysenergebnisse, vor allem auf die niedrigen PGE-Gehalte, negativ aus. Die Ergebnisse erfordern eine intensive Behandlung der Korrektur oder einfach die Extraktion der PGE. Bei der Herstellung der Säulen zur Abtrennung der interferierenden Elemente liegt einerseits die Schwierigkeit in der Vorbereitung identischer Säulen und andererseits beim Einsatz von Glaswolle. Im Vergleich hierzu wurden mit dem in der Arbeit aufgeführten Te-Anreicherung die besten Resultate erzielt.

Mikrowellenaufschluss kombiniert mit Tellur-Anreicherung und ICP-Messung

Um das Verfahren routinemässig durchzuführen und eine einfache Handhabung zu gewährleisten, sowie eine Verkürzung der Vorbereitungszeit zu erreichen, wird der Mikrowellenaufschluss mit Tellur-Anreicherung kombiniert. Die weitere Probenbehandlung nach dem Mikrowellenaufschluss wird optimiert und anschliessend werden die Platinmetalle extrahiert. Da der Einfluss der Matrix auf die in sehr niedriger Konzentration vorliegenden PGE stark ist, wird die Anreicherung unumgänglich. Die Tellur-Anreicherung der Metalle hat sich bei den Vorversuchen bewährt und eignet sich gut. Die Durchführbarkeit der PGE-Bestimmung von Umweltproben ist im Vergleich zu geologischen Proben einfacher. Die Aufschlüsse der Klärschlammprobe mittels Königswasser und den verschiedenen Säuremischungen in Kapitel 5.2 zeigten keine deutlichen Konzentrationsunterschiede. Der Vergleich der Säuremischungen lässt keine bestimmte Zusammensetzung vorteilhaft erscheinen, was ein Beweis dafür ist, dass die zu bestimmenden Platinmetalle nicht im Silikatanteil der Probe enthalten sind und nicht die Notwendigkeit besteht, diese in Lösung zu bringen. Aufgrund der geringen Probeneinwaage konnten bei den einzelnen Proben jeweils zwei Aufschlüsse mit der Mikrowellentechnik durchgeführt werden. Die Ergebnisse werden in Tab. 43 aufgeführt.

Tab. 43: Pd, Pt-, Rh-Konzentrationen [$\mu\text{g/kg}$] und RSD [%] nach MW-Aufschluss und Tellur-Anreicherung

Probe	Pd105	Pd106	Pd108	Pt194	Pt195	Pt196	Rh103
1m	7,15 \pm 0,21	-	8	23,8 \pm 0,71	22,45 \pm 0,07	25,15 \pm 0,92	4,05 \pm 0,07
5m	1,2 \pm 0,28	-	-	2,9 \pm 0,85	3 \pm 0,71	2,75 \pm 0,64	0,575 \pm 0,04
AB	51 \pm 2,82	55,5 \pm 4,95	52 \pm 4,24	110,5 \pm 13,44	110 \pm 15,56	112,5 \pm 16,26	20,6 \pm 3,39
KS	22 \pm 4,24	34,5 \pm 4,95	22,5 \pm 4,95	41,6 \pm 8,63	41,4 \pm 8,63	41,85 \pm 9,40	10,05 \pm 0,64
BCR	3,35 \pm 0,92	5 \pm 1,41	3,3 \pm 0,28	60,2 \pm 9,48	57,95 \pm 10,54	59,85 \pm 10,82	10,3 \pm 1,84
RM	6,0	6,0	6,0	81,3	81,3	81,3	12,8
WR%	56	83	55	74	71	74	80,5

Innerhalb der Pd-, Pt- und Rh-Isotope der Mikrowellenaufschlüsse sind keine starken Abweichungen der Konzentrationen festzustellen. Geringe Wiederfindungsraten werden bei der Probe BCR erhalten.

Vergleich der Ergebnisse nach Schmelzaufschluss und Mikrowellenaufschluss mit anschliessender Tellur-Anreicherung

Die einzelnen Ergebnisse der Tellur-Anreicherung nach einem Na₂O₂-Schmelzaufschluss, sowie der Mikrowellenaufschluss mit der anschliessenden Tellur-Anreicherung werden im folgenden in Tab. 44 aufgelistet.

Tab. 44: Pd, Pt und Rh-Ergebnisse (korrigierte) nach Schmelzaufschluss (Schm) und Te-Anreicherung sowie Mikrowellenaufschluss (MW) und Te-Anreicherung c[µg/kg]

Probe	Pd-105	Pd-106	Pd-108	Pt-194	Pt-195	Pt-196	Rh-103
1-1 m							
Schm	<i>13,0</i> <i>13</i> <i>13</i>	<i>13,7</i> <i>13</i> <i>15</i>	<i>14,1</i> <i>14</i> <i>14</i>	30,1 31 25	30,6 31 26	30,1 32 26	6,0 5,4 4,8
MW	<i>7,3</i> <i>7</i>	- -	<i>8</i> <i>8</i>	24,3 23,3	22,4 22,5	24,5 25,8	4,0 4,1
2-5 m							
Schm	<i>5,5</i> <i>20</i> <i>4,7</i>	<i>6,1</i> <i>21</i> <i>6,8</i>	<i>5,8</i> <i>21</i> <i>5,1</i>	<i>12</i> <i>8,6</i> <i>9,7</i>	<i>11</i> <i>8,2</i> <i>9,0</i>	<i>14</i> <i>8,9</i> <i>11</i>	<i>1,7</i> <i>0,51</i> <i>1,4</i>
MW	<i>1</i> <i>1,4</i>	- -	<i>1,9</i> <i>1,9</i>	<i>3,5</i> <i>2,3</i>	<i>3,5</i> <i>2,5</i>	<i>3,2</i> <i>2,3</i>	<i>0,55</i> <i>0,6</i>
3-AB							
Schm	48 37 32	48 38 33	49 39 33	96 98 90	100 99 92	97 99 91	19 19 18
MW	53 49	59 52	55 49	120 101	121 99	124 101	23 18,2
4-KS							
Schm	37 30 33	41 34 36	40 32 32	53 47 59	52 47 59	54 49 60	14 12 12
MW	19 25	31 38	19 26	47,7 35,5	47,5 35,3	48,5 35,2	10,5 9,6
5-BCR							
Schm	<i>5,4</i> <i>9,0</i>	<i>5,5</i> <i>9,4</i>	<i>6,5</i> <i>9,1</i>	53 55	55 56	53 54	10 9,8
MW	<i>4,0</i> <i>2,7</i>	<i>6</i> <i>4</i>	<i>3,5</i> <i>3,1</i>	66,9 53,5	65,4 50,5	67,5 52,2	11,6 9,0
BCR-RM	6,0	6,0	6,0	81,3	81,3	81,3	12,8

1m, 5m=Entfernung zum Straßenrand, AB=Absetzbecken, KS=Klärschlamm, BCR=Zertifizierte Staubprobe

Die Ergebnisse der Pt- und Rh-Messung sind im Durchschnitt miteinander vergleichbar. Im unteren [$\mu\text{g/kg}$]-Bereich sind Konzentrationsunterschiede festzustellen. Bei Probe 2-5m und der Staubprobe zeigen die Pt- und Pd-Werte variierende Ergebnisse. Hierbei sind die Daten aus dem Mikrowellenaufschluss niedriger als die der Schmelze. Zum besseren Vergleich der Proben mit niedrigen Konzentrationsgehalten an Platinmetallen bedarf es der Durchführung von mehr Aufschlüssen bei den jeweiligen Proben.

8 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde ein Analysenverfahren zur Spurenbestimmung von Platingruppenelementen (Pt, Pd, Rh, Ir) in Klärschlammproben und geologischen sowie anderen Umweltproben entwickelt. Die im Rahmen der Versuchsreihe durchgeführten Experimente zur Probenvorbereitung der gefriergetrockneten Klärschlammprobe durch Glühen zur Entfernung der organischen Matrix belegen, dass die Veraschungstemperatur von 600 °C nicht zu Analytverlusten führt. Der Einsatz von Aufschlussverfahren, wie dem Königswasseraufschluss nach DIN-Norm sowie dem Mikrowellenaufschluss mit verschiedenen Säuremischungen (HCl, HNO₃, HF, H₂O₂) zum Aufschluss der veraschten und unveraschten Klärschlammprobe mit anschliessender ICP-MS Analyse zeigen vergleichbare Ergebnisse und bestätigen, dass die durchgeführte Probenvorbereitung keinen signifikanten Einfluss auf die PGE-Konzentrationen ausübt. Die Ergebnisse der veraschten Proben weisen weniger Schwankungen auf als die der unveraschten. Die PGE in der Klärschlammprobe werden durch die angewandten Aufschlussverfahren zum grössten Teil in Lösung gebracht, weil die Platinmetalle vor allem in elementarer Form in der Probe vorzufinden sind.

Die Messungen am ICP-MS verdeutlichen vor allem bei Palladium die Notwendigkeit einer Anreicherung und Abtrennung der PGE für die Gehaltsbestimmung im Ultraspurenbereich. Eine mathematische Korrektur ist bei dem starken Einfluss sowie den Schwankungen der Intensitäten nicht möglich. Die Entfernung der Matrix aus der komplexen Klärschlammprobe ist für die Bestimmung unumgänglich.

Die Extraktion der PGE erfolgt durch den Einsatz des Komplexbildners Platisorb sowie die Anwendung der Tellur-Anreicherung. Der Austausch Platisorb erwies sich bei Proben mit Matrix als nicht geeignet. Bei wässrigen Lösungen ohne Matrixzusatz mit Konzentrationen zwischen 100 µg/l und 500 µg/l werden akzeptable Ergebnisse mit Wiederfindungsraten von ca. 102 % Pt, 88 % Pd und 86 % Ir erzielt. Die Wiederfindungsraten bei Rh mit etwa 28 % liegen deutlich niedriger als die bei anderen PGE. Laut Herstellerangaben von Platisorb bewegen sich die erhaltenen Resultate im erwarteten Bereich. Weiterhin wird auf die Problematik der Matrix bezüglich der Anreicherung hingewiesen.

Die Anwendung der Tellur-Anreicherung nach einem Schmelzaufschluss der Klärschlammprobe zeigt, dass das Verfahren erfolgreich für die Extraktion der Platingruppenelemente angewendet werden kann. Durch die vollständige Anreicherung der PGE wird die Anwendung von Methoden wie ICP-MS und GF-AAS zur Analyse der Proben

ermöglicht. Der Einfluss der PGE untereinander wurde am GF-AAS im Vorfeld durch Messungen von Platinmetallen in verschiedenen Konzentrationen ausgeschlossen.

Die Auswertung der Methode bei den geologischen Referenzproben SARM 64 und SARM 7 mit PGE-Gehalten im Bereich $\mu\text{g/kg}$ belegen die zuverlässige Reproduzierbarkeit der dargestellten Schmelzanalyse mit Tellur-Anreicherung. Die bei der Teilnahme am Methodvalidierungsverfahren erzielten Resultate unterstützen die aufgeführte Variante durch die Untersuchung von Proben mit Platinmetall-Gehalten im unteren Spurenbereich. Neben dem Klärschlamm standen zur Analyse Bodenproben aus 1 m- und 5 m-Entfernung zum Autobahnrand sowie eine Probe aus einem Autobahn-Absetzbecken zur Verfügung. Als Referenzprobe mit vergleichbarer Zusammensetzung wie die Umweltproben wurde eine Staubprobe untersucht.

Die Konzentrationen der zertifizierten Staubprobe BCR nach dem Schmelzaufschluss und der Telluranreicherung betragen $67 \mu\text{g/kg Pt}$, $9,9 \mu\text{g/kg Rh}$ und $7,5 \mu\text{g/kg Pd}$. Die vorgegebenen Konzentrationen der Referenzprobe liegen bei $81 \mu\text{g/kg Pt}$, $12,8 \mu\text{g/kg Rh}$ und $6 \mu\text{g/kg Pd}$. Die Wiederfindungsraten der erhaltenen Ergebnisse entsprechen 68 % Pt, 77 % Rh und 120 % Pd. Nach einem Mikrowellenaufschluss und Telluranreicherung der Staubprobe werden Wiederfindungsraten mit durchschnittlich 70 % erhalten.

Neben dem geringen Arbeitsaufwand liegt ein grosser Vorteil der Anreicherung mit Tellur darin, dass alle Platinmetalle nebeneinander direkt aus der Endlösung am ICP-MS oder GF-AAS bestimmt werden können. Die Edelmetalle können sowohl in Gesteinen, Erzen als auch in Umweltproben analysiert werden. Das aufgeführte Verfahren ist zeitsparender als herkömmliche Analyse- und Aufbereitungsverfahren und benötigt keine Einarbeitung. Es ist auch geeignet für einen routinemässigen Einsatz.

Eine Beeinträchtigung der PGE-Analyse durch Matrixeffekte wie bei den direkten Bestimmungsverfahren nach der nasschemischen Behandlung ist nicht gegeben, da die Endlösung fast vollständig matrixfrei ist. Das Problem der Löslichkeit der PGE in der Mikrowelle wird bei schwerlöslichen Erzen behoben.

Die Aussagekraft der Analyse im Spurenbereich hängt unter anderem von der Homogenität der Probe ab. Die Problematik der Inhomogenität, d.h. die Verteilung der Analyten in der Probe, kann durch Variation der Einwaage bei der Schmelzzubereitung in Grenzen gehalten werden. Eine erforderliche Mindestmenge wie beim NiS-fire assay (25-50 g Probe) ist nicht vorgeschrieben. Die Einwaagen können entsprechend den zu erwartenden Platinmetallgehalten und der eingesetzten Analysenmethode festgelegt werden.

9 Anhang

Anhang zu Kapitel 3.3.2

Tab. A9: Mögliche Interferenzen auf die Isotope von Pt, Pd, Rh und Ir

Isotop	Isotopen- häufigkeit [%]	Interferenzen	
Pd105	22	Argide Oxide Chloride Hydride Dimere	$^{65}\text{Cu}^{40}\text{Ar}$, $^{67}\text{Zn}^{38}\text{Ar}$, $^{87}\text{Sr}^{18}\text{O}$, $^{89}\text{Y}^{16}\text{O}$, $^{87}\text{Rb}^{18}\text{O}$ $^{70}\text{Zn}^{35}\text{Cl}$, $^{68}\text{Zn}^{37}\text{Cl}$ $^{104}\text{Pd}^1\text{H}$, $^{104}\text{Ru}^1\text{H}$ $^{52}\text{Cr}^{53}\text{Cr}$
Pd106	27	isobar Argide Oxide Chloride Hydride Dimere	^{106}Cd $^{66}\text{Zn}^{40}\text{Ar}$, $^{68}\text{Zn}^{38}\text{Ar}$ $^{89}\text{Y}^{16}\text{OH}$
Pd108	27	isobar Argide Oxide Chloride Hydride Dimere	^{108}Cd $^{68}\text{Zn}^{40}\text{Ar}$, $^{90}\text{Zr}^{18}\text{O}$, $^{91}\text{Zr}^{17}\text{O}$, $^{92}\text{Zr}^{16}\text{O}$, $^{92}\text{Mo}^{16}\text{O}$ $^{71}\text{Ga}^{37}\text{Cl}$, $^{73}\text{Ge}^{35}\text{Cl}$ $^{107}\text{Ag}^1\text{H}$ $^{54}\text{Cr}^{54}\text{Cr}$, $^{54}\text{Fe}^{54}\text{Fe}$
Pt194	33	Argide Oxide Chloride Hydride Dimere	$^{154}\text{Sm}^{40}\text{Ar}$, $^{154}\text{Gd}^{40}\text{Ar}$, $^{156}\text{Gd}^{38}\text{Ar}$, $^{158}\text{Gd}^{36}\text{Ar}$ $^{178}\text{Hf}^{16}\text{O}$, $^{177}\text{Hf}^{17}\text{O}$, $^{176}\text{Hf}^{18}\text{O}$, $^{176}\text{Yb}^{18}\text{O}$, $^{176}\text{Lu}^{18}\text{O}$ $^{157}\text{Gd}^{37}\text{Cl}$, $^{159}\text{Tb}^{35}\text{Cl}$ $^{193}\text{Ir}^1\text{H}$ $^{100}\text{Mo}^{94}\text{Mo}$, $^{98}\text{Mo}^{96}\text{Mo}$
Pt195	33	Argide Oxide Chloride Hydride Dimere	$^{179}\text{Hf}^{16}\text{O}$, $^{178}\text{Hf}^{17}\text{O}$, $^{177}\text{Hf}^{18}\text{O}$ $^{160}\text{Gd}^{35}\text{Cl}$, $^{160}\text{Dy}^{35}\text{Cl}$, $^{158}\text{Dy}^{37}\text{Cl}$ $^{194}\text{Pt}^1\text{H}$ $^{98}\text{Mo}^{97}\text{Mo}$
Pt196	25	Argide Oxide Chloride Hydride Dimere	$^{180}\text{Hf}^{16}\text{O}$
Rh103	100	doppelt Argide Oxide Chloride Hydride Dimere	^{206}Pb $^{63}\text{Cu}^{40}\text{Ar}$, $^{65}\text{Cu}^{38}\text{Ar}$, $^{66}\text{Zn}^{37}\text{Ar}$ $^{87}\text{Rb}^{16}\text{O}$, $^{87}\text{Sr}^{16}\text{O}$ $^{68}\text{Zn}^{35}\text{Cl}$ $^{102}\text{Pd}^1\text{H}$, $^{102}\text{Ru}^1\text{H}$ $^{51}\text{Cr}^{52}\text{Cr}$
Ir191	37	Argide Oxide Chloride Hydride Dimere	$^{155}\text{Gd}^{36}\text{Ar}$ $^{175}\text{Lu}^{16}\text{O}$, $^{174}\text{Yb}^{17}\text{O}$, $^{173}\text{Yb}^{18}\text{O}$ $^{156}\text{Gd}^{35}\text{Cl}$, $^{154}\text{Gd}^{37}\text{Cl}$, $^{156}\text{Dy}^{35}\text{Cl}$, $^{154}\text{Sm}^{37}\text{Cl}$ $^{190}\text{Pt}^1\text{H}$, $^{190}\text{Os}^1\text{H}$ $^{97}\text{Mo}^{94}\text{Mo}$
Ir193	62,7	Argide Oxide Chloride Hydride Dimere	$^{155}\text{Gd}^{38}\text{Ar}$, $^{153}\text{Eu}^{40}\text{Ar}$ $^{175}\text{Lu}^{16}\text{O}$, $^{174}\text{Yb}^{17}\text{O}$, $^{173}\text{Yb}^{18}\text{O}$ $^{156}\text{Gd}^{37}\text{Cl}$, $^{156}\text{Dy}^{37}\text{Cl}$, $^{158}\text{Dy}^{35}\text{Cl}$ $^{192}\text{Pt}^1\text{H}$, $^{192}\text{Os}^1\text{H}$ $^{98}\text{Mo}^{95}\text{Mo}$, $^{96}\text{Mo}^{97}\text{Mo}$

Anhang zu Kapitel 3.4

Als Ausreisser bezeichnet man in einer Messreihe die Werte, die sich nicht zufallsbedingt, sondern unter Berücksichtigung der systematischen Einflüsse von den übrigen Daten unterscheiden. Dadurch wird der Mittelwert einer Datenreihe beeinflusst. Die drei bekanntesten Ausreissertests werden im folgenden aufgeführt [161]. Ein Ausreisser kann dabei nicht sicher erkannt werden, aber eine standardisierte, allgemeingültige Behandlung von Datenreihen ist sichergestellt. Die mit diversen Tests erkannten Ausreisser werden gekennzeichnet und aus der Datenreihe entfernt. Der Mittelwert und die Standardabweichung werden immer erneut ohne den Ausreisser berechnet.

Ausreissertests

Dixon-Test:

$$PW_{(nach_unten)} = \frac{(X_2 - X_1)}{(X_{(N-1)} - X_1)} \quad (Gl.3) \quad PW_{(nach_oben)} = \frac{(X_N - X_{(N-1)})}{(X_N - X_2)} \quad (Gl.4)$$

PW = Prüfwert

X_1 = kleinster Wert

X_2 = zweitkleinster Wert

$X_{(N-1)}$ = vorletzter Wert

X_N = letzter Wert

Grubbs-Test:

$$PG_{1-(\text{kleinsterWert})} = \frac{|X_{MW} - X_1|}{S_x} \quad (Gl.5) \quad PG_{2-(\text{größterWert})} = \frac{|X_N - X_{MW}|}{S_x} \quad (Gl.6)$$

PG = Prüfgrösse

X_1 = kleinster Wert

X_N = grösster Wert

X_{MW} = Mittelwert der Messwerte

S_x = Standardabweichung

Nalimov-Test:

$$PG = \frac{\left(\frac{|X^0 - X_{MW}|}{S_x} \right)}{W\left(\frac{N}{N-1} \right)} \quad (Gl.7)$$

PG = Prüfgrösse

X^0 = ausreisserverdächtiger Wert

X_{MW} = Mittelwert

S_x = Standardabweichung

N = Anzahl der Stichproben

Varianzhomogenität

Nach der Sicherstellung der Normalverteilung und Untersuchung der Datenreihen auf Ausreißer wird geprüft ob die Standardabweichungen aus zwei unterschiedlichen Messreihen vergleichbar sind. Damit wird überprüft ob Varianzhomogenität gegeben ist. Dies erfolgt mit Hilfe des F-Tests [162].

F-Test:

$$F = \frac{S_1^2}{S_2^2} \quad (\text{Gl.8}) \quad \begin{array}{l} S_1 > S_2 \\ S_1, S_2 = \text{Standardabweichungen} \\ \text{der zwei Messreihen} \end{array}$$

Die erhaltenen F-Daten werden mit den Tabellen-Werten verglichen:

Tabellenwert $F(P, f_1, f_2)$ f_i = Zahl der Freiheitsgrade, $f = n-1$
 n = Anzahl der Messwerte

Ist F grösser als der Tabellenwert, so gilt ein Unterschied der Standardabweichungen als erwiesen.

$F(95\%; f_1; f_2) > F$	keine systematische Abweichung nachweisbar
$F(99\%; f_1; f_2) > F > F(95\%; f_1; f_2)$	wahrscheinliche Abweichung, jedoch nicht nachweisbar
$F(99,9\%; f_1; f_2) > F > F(99\%; f_1; f_2)$	signifikante Abweichung, nachweisbar
$F > F(99,9\%; f_1; f_2)$	hochsignifikante Abweichung, nachweisbar

Ob Standardabweichungen aus mehreren unterschiedlichen Messwerte fasst werden dürfen und Varianzhomogenität herrscht wird durch den Cochran-Test geprüft.

Cochran-Test:

$$C = \frac{S_{\max}^2}{\sum S_i^2}$$

S_{\max} = grösste Standardabweichung
 i = Zahl der Messreihen
 S_i = Standardabweichung der i-ten Meßreihe

Ist C grösser als der Tabellenwert, so ist die Standardabweichung S_{\max} mit der vorgegebenen Wahrscheinlichkeit P unterschiedlich von den übrigen Standardabweichungen. Hierbei kann nicht von einer Varianzhomogenität ausgegangen werden.

Anhang zu Kapitel 4.4.4

Tab. A23: Geräteparameter ED-RFA (Spectro)

Parameter	Messung 1	Messung 2	Messung 3	Messung 4	Messung 5	Messung 6
Peakzeit [µs]	30	55	55	55	55	55
Nullpeakrate [cps]	5000	5000	5000	5000	5000	5000
Energiebereich [keV]	25	25	50	12,5	12,5	12,5
Spannung [kV]	40	38	58	30	25	25
Strom [mA]	20	30	25	25	30	25
Kanalzahl	1024	1024	1024	1024	1024	1024
Target	Compton/ Sekundär Molybdän	Barkla- Streuer Borkarbid	Barkla- Streuer Korund	Sekundär- Target (K) Kobalt	Barkla- Streuer HOPG	Sekundär- Target (K) Silizium
Messzeit [sec]	50	700	300	300	400	400
Vakuum	-	-	-	X	X	X

Anhang zu Kapitel 5.1.1

Tab. A15-A17: Königswasserauflschluss der unveraschten Klärschlammprobe (ICP-MS), c[μg/kg]

Probe	Pd 108	Pd 106	Pd 105	Pt 194	Pt 195	Pt 196	Rh 103
1	46	74	408	71	72	70	26
2	85	109	384	79	80	76	23
3	52	70	401	69	68	67	25
4	60	86	429	61	60	62	25
5	45	62	400	77	79	75	26
6	77	99	431	48	50	48	26
7	76	94	429	52	54	51	26
8	55	75	389	84	87	86	25
9	44	62	400	46	43	42	25
10	51	70	377	40	45	43	24

Tab. A15-A17: Königswasserauflschluss der unveraschten Klärschlammprobe (ICP-MS), RSD [%]

Probe	Pd 108	Pd 106	Pd 105	Pt 194	Pt 195	Pt 196	Rh 103
1	1,3	0,8	3,1	2,2	2,7	1,6	6,1
2	6,0	1,9	3,1	8,0	6,1	1,8	0,6
3	5,7	3,4	2,2	2,9	3,3	1,5	2,1
4	5,4	4,4	1,5	2,8	3,7	6,0	4,0
5	4,2	6,0	0,7	1,3	5,6	5,0	2,0
6	5,6	2,5	1,1	5,5	6,7	8,7	2,7
7	3,2	6,5	1,9	10,6	5,1	7,4	4,8
8	3,8	1,5	1,7	2,2	3,0	5,6	2,4
9	1,1	9,3	1,3	3,6	2,6	4,0	3,2
10	4,4	3,9	1,0	1,4	8,0	10,2	4,3

Anhang zu Kapitel 5.1.2

Tab. A18: Königswasserauflschluss veraschter und unveraschter Klärschlammprobe (ICP-MS), c[µg/kg]

Probe	Pd 108	Pd 106	Pd 105	Pt 194	Pt 195	Pt 196	Rh 103
KS verascht	47	89	398	60	61	62	20
	34	81	368	44	42	47	20
	34	83	371	82	78	79	18
	38	76	369	41	44	47	19
	35	76	362	47	44	45	18
KS unverascht	264	299	571	28	26	31	17
	90	141	407	171	170	171	19
	67	106	397	47	48	44	19
	55	96	392	42	42	39	18
	91	129	419	63	71	72	19

KS=Klärschlamm

Tab. A18: Königswasserauflschluss veraschter und unveraschter Klärschlammprobe (ICP-MS), RSD [%]

Probe	Pd 108	Pd 106	Pd 105	Pt 194	Pt 195	Pt 196	Rh 103
KS verascht	5,5	6,3	2,5	1,7	11,3	4,8	2,6
	6,6	6,2	3,8	2,2	5,4	5,6	6,1
	2,1	2,1	1,3	1,3	5,5	4,6	1,9
	10,1	7,3	0,9	8,9	10,5	4,6	2,8
	12,6	3,2	1,6	3,5	7,4	3,7	3,5
KS unverascht	2,4	3,9	1,2	2,5	7,2	9,9	5,7
	4,7	0,9	3,1	2,2	1,3	1,3	3,7
	5,9	4,0	1,4	2,6	4,8	13,8	0,7
	14,1	5,3	3,6	10,0	6,4	11,2	3,0
	1,2	1,2	2,3	3,2	5,5	2,0	6,9

KS=Klärschlamm

Anhang zu Kapitel 5.2.1

Tab. A19-21: Mikrowellenaufschluss der unveraschten Klärschlammprobe mit Königswasser, c[µg/kg]

Probe	Pd 108	Pd 106	Pd 105	Pt 194	Pt 195	Pt 196	Rh 103
1	75	170	467	38	35	37	25
2	39	76	404	49	50	47	23
3	52	107	429	46	47	43	27
4	50	94	461	43	42	41	27
5	42	82	447	31	31	32	26
6	43	93	418	111	111	108	25
7	48	86	421	87	88	87	23
8	68	108	462	129	120	124	26
9	46	104	435	41	42	39	27
10	42	74	405	37	37	35	23
11	82	170	892	92	91	88	27
12B	-1	0	1	-4	-5	-6	-1

B: Blindlösung

Tab. A19-21: Mikrowellenaufschluss der unveraschten Klärschlammprobe mit Königswasser, RSD[%]

Probe	Pd 108	Pd 106	Pd 105	Pt 194	Pt 195	Pt 196	Rh 103
1	8,9	7,5	2,3	11,0	11,3	11,2	2,4
2	10,1	4,1	0,8	10,0	8,2	3,7	5,1
3	2,3	1,6	2,5	3,7	4,3	16,0	5,4
4	3,2	8,1	1,4	2,9	5,8	11,4	4,2
5	6,3	7,7	1,3	9,8	3,5	5,1	4,5
6	12,1	12,4	1,7	3,4	4,4	9,9	3,7
7	3,0	6,4	1,1	5,2	3,6	7,7	0,9
8	4,6	4,2	0,4	2,0	4,5	3,6	1,1
9	2,1	9,8	2,2	14,6	0,7	4,9	3,5
10	4,7	5,1	2,1	7,1	4,0	10,8	2,7
11	8,0	3,0	2,5	5,1	4,0	4,4	2,3
12B	98,91	155,9	106,0	4,8	3,1	1,7	15,7

B: Blindlösung

Anhang zu Kapitel 5.2.2

Tab. A22: Mikrowellenaufschluss veraschter und unveraschter Klärschlammprobe mit AR, c[µg/kg]

Probe	Pd 108	Pd 106	Pd 105	Pt 194	Pt 195	Pt 196	Rh 103
KS-verascht	122	277	506	76	73	79	28
	97	255	483	56	56	65	27
	74	192	366	66	65	70	24
	63	169	361	52	47	55	22
	79	213	398	61	58	68	23
KS-unverascht	255	645	531	193	194	197	28
	212	552	504	70	66	73	26
	219	588	507	89	86	94	29
	178	481	400	185	175	188	24
	144	359	403	61	58	69	23
Blind	0	0	0	0	0	0	0

AR=Aqua Regia

Tab. A22: Mikrowellenaufschluss veraschter und unveraschter Klärschlammprobe mit AR, RSD [%]

Probe	Pd 108	Pd 106	Pd 105	Pt 194	Pt 195	Pt 196	Rh 103
KS-verascht	2,0	1,7	1,5	3,0	2,7	4,0	3,1
	7,7	3,2	3,4	2,8	5,1	10,0	1,5
	7,1	16,6	3,7	3,1	4,6	5,1	3,1
	2,9	4,3	1,6	2,1	6,6	7,4	2,2
	3,1	6,4	2,5	2,4	5,7	6,2	3,0
KS-unverascht	3,2	2,6	2,0	3,2	1,8	3,4	3,1
	3,1	2,1	1,3	4,3	5,0	9,4	0,6
	2,1	3,6	1,8	3,8	2,6	1,9	9,5
	3,1	1,4	1,6	5,5	3,0	3,4	3,4
	3,6	4,7	3,7	6,1	7,9	7,9	1,5
Blind	15,2	10,3	33,9	98,0	132,6	77,2	65,1

AR=Aqua Regia

Anhang zu Kapitel 5.2.3

Tab. A23-A25: Pd-Konzentrationen und RSD [%] der veraschten Klärschlammproben bei 0,5 g und 1,0 g

	Pd 105 [mg/kg]	RSD Pd 105	Pd 106 [mg/kg]	RSD Pd 106	Pd 108 [mg/kg]	RSD Pd 108	HNO ₃ [ml]	HCl [ml]	HF [ml]	H ₂ O ₂ [ml]	Einwaage [g]	Volumen [ml]
1	422	2,2	142	15,1	86	9,5	3,5	10,5			0,497	50
2	390	2,6	113	10,1	44	14,6	3,5	10,5			0,514	50
3	399	2,2	124	8,2	57	9,8	3,5	10,5			0,494	50
4	63	23,2	30	126,0	36	53,4	2,5	7,5	4,0		0,504	50
5	64	3,1	48	11,4	41	2,8	2,5	7,5	4,0		0,515	50
6	54	7,5	58	4,5	28	5,6	2,5	7,5	4,0		0,508	50
7	113	3,2	356	5,4	149	4,7	3,0	9,0	2,0		0,505	50
8	73	4,2	369	2,4	122	1,8	3,0	9,0	2,0		0,501	50
9	81	7,4	357	2,1	123	3,1	3,0	9,0	2,0		0,496	50
10	174	3,9	671	5,8	283	8,7	2,5	7,5	2,0	2,0	0,504	50
11	198	2,1	637	2,2	293	1,4	2,5	7,5	2,0	2,0	0,504	50
12	140	4,5	674	1,4	260	0,2	2,5	7,5	2,0	2,0	0,503	50
1	393	0,8	116	0,9	54	1,2	3,5	10,5			0,997	50
2	382	2,0	91	5,3	40	3,1	3,5	10,5			1,002	50
3	387	1,1	104	2,1	50	2,2	3,5	10,5			1,007	50
4	65	18,8	15	108,8	32	31,3	2,5	7,5	4,0		1,008	50
5	104	0,5	90	6,0	78	1,7	2,5	7,5	4,0		0,997	50
6	84	2,1	35	3,2	51	2,0	2,5	7,5	4,0		1,011	50
7	55	6,8	137	5,6	53	9,0	3,0	9,0	2,0		1,004	50
8	94	3,1	263	2,3	104	4,3	3,0	9,0	2,0		1,008	50
9	169	2,2	352	2,0	192	1,9	3,0	9,0	2,0		1,026	50
10	130	5,2	766	3,3	274	4,9	2,5	7,5	2,0	2,0	1,003	50
11	150	1,3	52	1,9	214	2,0	2,5	7,5	2,0	2,0	1,004	50
12	139	2,3	474	0,3	188	0,7	2,5	7,5	2,0	2,0	1,001	50

Anhang zu Kapitel 5.2.3 (Fortsetzung)

Tab. A23-A25: Pd-Konzentrationen und RSD [%] der unveraschten Klärschlammprobe bei 0,5 g und 1,0 g

	Pd 105 [mg/kg]	RSD Pd 105	Pd 106 [mg/kg]	RSD Pd 106	Pd 108 [mg/kg]	RSD Pd 108	HNO ₃ [ml]	HCl [ml]	HF [ml]	H ₂ O ₂ [ml]	Einwaage [g]	Volumen [ml]
1	432	1,7	232	0,8	93	3,2	3,5	10,5			0,503	50
2	448	1,0	224	7,1	87	4,4	3,5	10,5			0,498	50
3	520	3,0	388	2,5	184	7,3	3,5	10,5			0,498	50
4	80	5,9	439	8,7	152	7,3	2,5	7,5	4,0		0,501	50
5	78	13,7	682	8,0	223	5,6	2,5	7,5	4,0		0,504	50
6	53	5,0	421	3,7	126	5,0	2,5	7,5	4,0		0,506	50
7	154	4,1	460	2,8	204	4,8	3,0	9,0	2,0		0,504	50
8	79	2,4	65	23,9	42	11,0	3,0	9,0	2,0		0,504	50
9	150	6,5	230	3,4	140	2,9	3,0	9,0	2,0		0,508	50
10	159	3,8	1430	1,0	502	1,9	2,5	7,5	2,0	2,0	0,503	50
11	132	5,6	953	0,6	347	4,0	2,5	7,5	2,0	2,0	0,503	50
12	156	0,9	1379	1,5	499	0,6	2,5	7,5	2,0	2,0	0,499	50
1	454	0,7	207	1,7	103	4,6	3,5	10,5			1,001	50
2	520	1,8	249	1,6	149	1,3	3,5	10,5			1,007	50
3	504	1,6	326	1,7	164	5,4	3,5	10,5			0,994	50
4	51	6,5	380	3,0	129	1,1	2,5	7,5	4,0		1,011	50
5	57	1,7	235	3,8	92	4,2	2,5	7,5	4,0		0,999	50
6	75	1,0	334	3,4	120	3,8	2,5	7,5	4,0		1,001	50
7	128	0,6	348	3,2	156	2,8	3,0	9,0	2,0		0,997	50
8	105	5,8	350	2,7	144	4,8	3,0	9,0	2,0		1,001	50
9	86	5,6	271	3,9	102	2,9	3,0	9,0	2,0		1,013	50
10	203	4,2	462	6,0	239	3,1	2,5	7,5	2,0	2,0	0,994	50
11	113	4,4	206	0,8	98	5,2	2,5	7,5	2,0	2,0	1,007	50
12	139	2,8	583	1,0	229	4,3	2,5	7,5	2,0	2,0	0,997	50

Anhang zu Kapitel 5.2.3 (Fortsetzung)

Tab. A26-A28: Pt-Konzentrationen und RSD [%] der veraschten Klärschlammproben bei 0,5 g und 1,0 g

	Pt 194 [mg/kg]	RSD Pt 194	Pt 195 [mg/kg]	RSD Pt 195	Pt 196 [mg/kg]	RSD Pt 196	HNO ₃ [ml]	HCl [ml]	HF [ml]	H ₂ O ₂ [ml]	Einwaage [g]	Volumen [ml]
1	23	12,2	21	10,6	23	8,9	3,5	10,5			0,518	50
2	27	1,3	28	4,3	27	5,1	3,5	10,5			0,514	50
3	113	2,1	110	2,8	112	2,3	3,5	10,5			0,494	50
4	42	3,1	42	5,3	43	3,4	2,5	7,5	4,0		0,515	50
5	32	6,5	29	7,4	31	7,1	2,5	7,5	4,0		0,508	50
6	45	3,9	45	3,5	42	2,8	2,5	7,5	4,0		0,498	50
7	43	9,6	39	4,6	44	6,7	3,0	9,0	2,0		0,505	50
8	54	4,1	55	4,6	60	10,1	3,0	9,0	2,0		0,501	50
9	41	3,1	41	6,8	44	7,2	3,0	9,0	2,0		0,496	50
10	43	9,4	35	4,2	46	8,0	2,5	7,5	2,0	2,0	0,504	50
11	46	7,6	40	12,7	51	3,6	2,5	7,5	2,0	2,0	0,504	50
12	75	7,3	70	5,9	82	3,5	2,5	7,5	2,0	2,0	0,503	50
	0		0		0							
1	31	5,1	31	5,2	34	1,6	3,5	10,5			0,997	50
2	53	3,3	52	3,0	53	1,3	3,5	10,5			1,002	50
3	47	0,8	46	4,3	46	5,3	3,5	10,5			1,007	50
4	38	5,0	38	6,1	40	4,7	2,5	7,5	4,0		0,997	50
5	33	7,9	32	2,0	32	0,6	2,5	7,5	4,0		1,012	50
6	59	1,9	54	4,7	57	4,9	2,5	7,5	4,0		1,011	50
7	41	8,9	42	6,7	44	7,7	3,0	9,0	2,0		1,004	50
8	38	2,2	38	3,5	42	3,8	3,0	9,0	2,0		1,008	50
9	44	5,2	42	2,0	47	1,7	3,0	9,0	2,0		0,994	50
10	78	5,3	74	4,2	83	4,4	2,5	7,5	2,0	2,0	1,003	50
11	48	1,5	44	10,2	51	4,3	2,5	7,5	2,0	2,0	1,004	50
12	50	2,8	48	2,7	55	0,7	2,5	7,5	2,0	2,0	1,001	50

Anhang zu Kapitel 5.2.3 (Fortsetzung)

Tab. A26-A28: Pt-Konzentrationen und RSD [%] der unveraschten Klärschlammproben bei 0,5 g und 1,0 g

	Pt 194 [mg/kg]	RSD Pt 194	Pt 195 [mg/kg]	RSD Pt 195	Pt 196 [mg/kg]	RSD Pt 196	HNO ₃ [ml]	HCl [ml]	HF [ml]	H ₂ O ₂ [ml]	Einwaage [g]	Volumen [ml]
1	39	4,7	38	10,8	40	2,2	3,5	10,5			0,498	50
2	33	11,4	32	4,5	32	17,1	3,5	10,5			0,502	50
3	30	7,0	25	17,5	31	8,1	3,5	10,5			0,498	50
4	53	5,3	51	4,7	58	9,3	2,5	7,5	4,0		0,501	50
5	62	4,2	56	7,7	64	6,4	2,5	7,5	4,0		0,504	50
6	48	3,7	37	9,7	50	12,7	2,5	7,5	4,0		0,516	50
7	66	7,1	61	4,6	69	8,9	3,0	9,0	2,0		0,504	50
8	111	1,3	114	5,0	112	2,7	3,0	9,0	2,0		0,504	50
9	84	3,9	79	5,9	101	8,7	3,0	9,0	2,0		0,500	50
10	83	4,0	72	0,8	93	3,4	2,5	7,5	2,0	2,0	0,503	50
11	75	4,6	72	9,9	82	6,7	2,5	7,5	2,0	2,0	0,503	50
12	96	0,3	94	3,5	106	4,3	2,5	7,5	2,0	2,0	0,499	50
1	55	1,3	51	6,2	52	4,9	3,5	10,5			1,001	50
2	72	4,3	74	3,8	76	5,8	3,5	10,5			1,002	50
3	79	8,8	82	3,2	81	4,0	3,5	10,5			1,007	50
4	34	3,2	31	1,7	38	9,5	2,5	7,5	4,0		1,011	50
5	78	1,8	73	5,5	75	2,3	2,5	7,5	4,0		0,999	50
6	85	2,1	79	0,9	86	4,3	2,5	7,5	4,0		1,001	50
7	53	3,3	50	2,9	58	2,4	3,0	9,0	2,0		0,997	50
8	62	0,9	58	5,4	63	3,2	3,0	9,0	2,0		1,001	50
9	68	4,9	66	6,0	76	3,6	3,0	9,0	2,0		1,007	50
10	68	6,6	63	6,4	75	1,4	2,5	7,5	2,0	2,0	0,994	50
11	35	5,6	37	2,7	38	1,7	2,5	7,5	2,0	2,0	1,016	50
12	45	8,4	44	2,1	47	2,3	2,5	7,5	2,0	2,0	1,007	50

Anhang zu Kapitel 5.2.3 (Fortsetzung)

Tab. A29: Rh 103-Konzentrationen und RSD [%] der veraschten Klärschlammprobe bei 0,5 g und 1,0 g

	Rh 103 [mg/kg]	RSD Rh 103	HNO ₃ [ml]	HCl [ml]	HF [ml]	H ₂ O ₂ [ml]	Einwaage [g]	Volumen [ml]
1	17	4,7	3,5	10,5			0,518	50
2	21	4,0	3,5	10,5			0,497	50
3	19	4,0	3,5	10,5			0,514	50
4	14	4,8	2,5	7,5	4,0		0,515	50
5	15	3,1	2,5	7,5	4,0		0,508	50
6	14	0,7	2,5	7,5	4,0		0,498	50
7	21	1,5	3,0	9,0	2,0		0,501	50
8	21	5,0	3,0	9,0	2,0		0,496	50
9	22	3,3	3,0	9,0	2,0		0,501	50
10	22	4,7	2,5	7,5	2,0	2,0	0,504	50
11	23	3,2	2,5	7,5	2,0	2,0	0,506	50
12	22	3,8	2,5	7,5	2,0	2,0	0,503	50
1	22	4,1	3,5	10,5			0,997	50
2	21	3,6	3,5	10,5			0,998	50
3	22	2,0	3,5	10,5			1,002	50
4	13	1,5	2,5	7,5	4,0		0,997	50
5	14	0,8	2,5	7,5	4,0		1,012	50
6	14	1,0	2,5	7,5	4,0		1,011	50
7	21	1,1	3,0	9,0	2,0		1,008	50
8	19	3,7	3,0	9,0	2,0		0,994	50
9	21	3,7	3,0	9,0	2,0		1,026	50
10	22	6,0	2,5	7,5	2,0	2,0	1,003	50
11	22	4,6	2,5	7,5	2,0	2,0	1,004	50
12	22	2,1	2,5	7,5	2,0	2,0	1,001	50

Anhang zu Kapitel 5.2.3 (Fortsetzung)

Tab. A29: Rh 103-Konzentrationen und RSD [%] der unveraschten Klärschlammprobe bei 0,5 g und 1,0 g

	Rh 103 [mg/kg]	RSD Rh 103	HNO ₃ [ml]	HCl [ml]	HF [ml]	H ₂ O ₂ [ml]	Einwaage [g]	Volumen [ml]
1	18	9,6	3,5	10,5			0,503	50
2	19	3,0	3,5	10,5			0,498	50
3	20	5,8	3,5	10,5			0,498	50
4	17	2,8	2,5	7,5	4,0		0,501	50
5	16	5,9	2,5	7,5	4,0		0,504	50
6	17	2,1	2,5	7,5	4,0		0,516	50
7	24	3,2	3,0	9,0	2,0		0,504	50
8	23	1,0	3,0	9,0	2,0		0,504	50
9	22	1,5	3,0	9,0	2,0		0,508	50
10	25	1,5	2,5	7,5	2,0	2,0	0,503	50
11	23	4,0	2,5	7,5	2,0	2,0	0,503	50
12	24	7,1	2,5	7,5	2,0	2,0	0,503	50
1	23	1,3	3,5	10,5			1,002	50
2	22	2,5	3,5	10,5			1,007	50
3	23	2,7	3,5	10,5			0,994	50
4	16	8,2	2,5	7,5	4,0		1,001	50
5	17	6,7	2,5	7,5	4,0		0,999	50
6	17	5,7	2,5	7,5	4,0		1,001	50
7	23	3,7	3,0	9,0	2,0		0,997	50
8	24	4,1	3,0	9,0	2,0		1,013	50
9	23	2,6	3,0	9,0	2,0		1,007	50
10	23	5,0	2,5	7,5	2,0	2,0	0,994	50
11	21	1,3	2,5	7,5	2,0	2,0	1,016	50
12	23	1,9	2,5	7,5	2,0	2,0	1,007	50

Anhang zu Kapitel 5.2.3 (Fortsetzung)

Tab. A30: Pd- Mittelwerte aus drei Wiederholungsmessungen der Säuremischungen nach der ICP-MS-Messung

Klärschlammproben / c[µg/kg]								Einwaage [g]	Säure [ml]			
verascht				unverascht					HNO ₃	HCl	HF	H ₂ O ₂
Nr.	Pd 105	Pd 106	Pd 108	Nr.	Pd 105	Pd 106	Pd 108					
1	404	126	62	1	467	281	121	0,5	3,5	10,5		
2	60	45	35	2	70	514	167	0,5	2,5	7,5	4,0	
3	89	361	131	3	128	252	129	0,5	3,0	9,0	2,0	
4	171	661	279	4	149	1254	449	0,5	2,5	7,5	2,0	2,0
5	387	104	48	5	493	261	139	1,0	3,5	10,5		
6	84	47	54	6	61	316	114	1,0	2,5	7,5	4,0	
7	106	251	116	7	106	323	134	1,0	3,0	9,0	2,0	
8	140	431	225	8	152	417	189	1,0	2,5	7,5	2,0	2,0

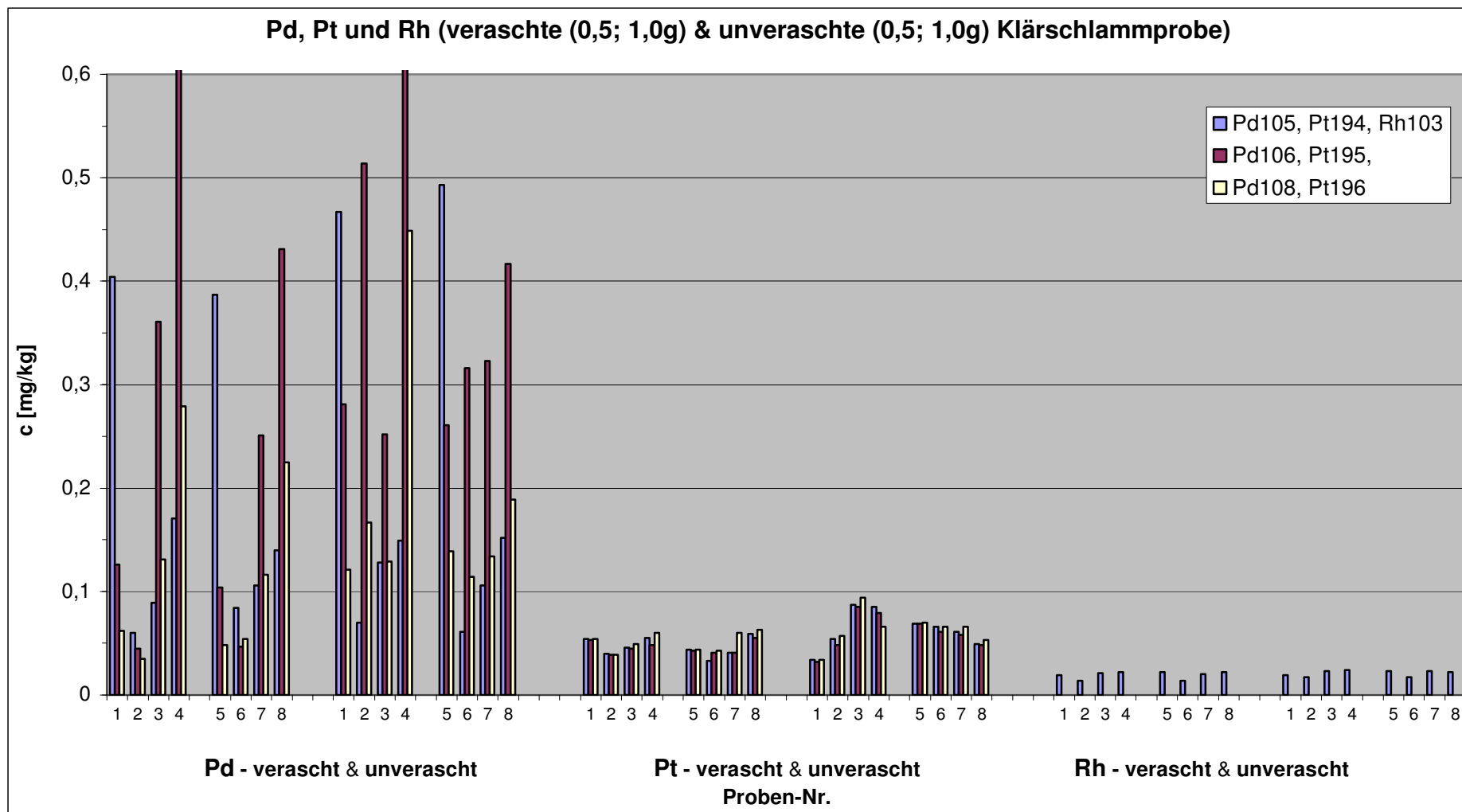
Tab. A31: Pt- Mittelwerte aus drei Wiederholungsmessungen der Säuremischungen nach der ICP-MS-Messung

Klärschlammproben / c[µg/kg]								Einwaage [g]	Säure [ml]			
verascht				unverascht					HNO ₃	HCl	HF	H ₂ O ₂
Nr.	Pt 194	Pt 195	Pt 196	Nr.	Pt 194	Pt 195	Pt 196					
1	54	53	54	1	34	32	34	0,5	3,5	10,5		
2	40	39	39	2	54	48	57	0,5	2,5	7,5	4,0	
3	46	45	49	3	87	85	94	0,5	3,0	9,0	2,0	
4	55	48	60	4	85	79	66	0,5	2,5	7,5	2,0	2,0
5	44	43	44	5	69	69	70	1,0	3,5	10,5		
6	33	41	43	6	66	61	66	1,0	2,5	7,5	4,0	
7	41	41	60	7	61	58	66	1,0	3,0	9,0	2,0	
8	59	55	63	8	49	48	53	1,0	2,5	7,5	2,0	2,0

Anhang zu Kapitel 5.2.3 (Fortsetzung)

Tab. A32: Rh-Mittelwerte aus drei Wiederholungsmessungen der Säuremischungen nach der ICP-MS-Messung

Klärschlammproben / c [µg/kg]				Einwaage [g]	Säure [ml]			
verascht		unverascht			HNO ₃	HCl	HF	H ₂ O ₂
Nr.	Rh 103	Nr.	Rh 103					
1	19	1	19	0,5	3,5	10,5		
2	14	2	17	0,5	2,5	7,5	4,0	
3	21	3	23	0,5	3,0	9,0	2,0	
4	22	4	24	0,5	2,5	7,5	2,0	2,0
5	22	5	23	1,0	3,5	10,5		
6	14	6	17	1,0	2,5	7,5	4,0	
7	20	7	23	1,0	3,0	9,0	2,0	
8	22	8	22	1,0	2,5	7,5	2,0	2,0



Alle Ergebnisse der Säureoptimierung mit Mikrowelle (Kap. 5.2.3)

Anhang zu Kapitel 5.2.4

Tab. A33: Mikrowellen-Aufschlüsse der Klärschlammprobe mit AR und AR+H₂O₂, ohne mathematische Korrektur, c [µg/kg], RSD [%]

Probe	Pd 105	Pd 106	Pd 108	Pt 194	Pt 195	Pt 196	Rh 103
AR							
c[µg/kg]	455	197	113	33	32	33	26
RSD[%]	2,3	2,9	3,6	6,9	7,6	6,7	2,6
AR							
c[µg/kg]	393	123	58	59	60	60	25
RSD[%]	2,6	3,5	3,3	5,1	2,3	1,7	2,3
AR							
c[µg/kg]	388	151	61	96	95	96	27
RSD[%]	1,6	4,3	1,6	0,9	1,1	5,3	3,8
AR							
c[µg/kg]	383	184	73	39	41	42	25
RSD[%]	1,9	3,2	9,2	4,1	4,8	3,7	2,7
AR+H₂O₂							
c[µg/kg]	390	151	59	41	39	42	26
RSD[%]	1,2	8,8	7,7	5,2	5,6	2,2	2,1
AR+H₂O₂							
c[µg/kg]	398	167	72	40	40	41	26
RSD[%]	2,2	4,7	6,5	3,1	5,4	11,6	2,5
AR+H₂O₂							
c[µg/kg]	383	173	67	86	88	85	26
RSD[%]	1,0	3,8	5,7	5,8	4,6	4,3	5,0
AR+H₂O₂							
c[µg/kg]	384	181	76	144	145	145	27
RSD[%]	2,9	1,2	4,0	3	3,7	3,3	2,7

AR=Aqua Regia

Anhang zu Kapitel 5.2.4

Klärschlamm-Aufschlüsse: mit mathematischer Korrektur

Tab. A34: Korrigierte und nicht korrigierte Konzentrationen mit den einzelnen Korrekturfaktoren

Klärschlamm in AR c[µg/kg]				Klärschlamm in AR + H ₂ O ₂ c[µg/kg]				Faktor F
Pd-105								
1	2	3	4	6	7	8	9	
455	393	388	383	390	398	383	384	ohne F
172	124	121	101	114	131	115	122	F1
347	111	114	268	114	283	113	270	F2
449	396	382	377	379	387	372	373	F3
49	12	-3	-29	-10	7	-8	0	F1,F2,F3
Pd-106								
197	123	151	184	151	167	173	181	ohne F
88	37	30	60	28	34	17	35	F1
173	96	124	155	117	134	139	148	F2
52	5	-3	26	-5	2	-15	4	F1,F2
Pd-108								
113	58	61	73	398	72	67	76	ohne F
105	49	52	64	131	58	53	62	F1
80	33	25	36	283	29	17	29	F2
113	58	61	73	387	72	61	70	F3
68	20	13	13	8	18	10	18	F1,F2,F3
Rh103								
26	25	27	25	26	26	26	27	ohne F
16	15	17	15	16	16	16	17	F1

Anhang zu Kapitel 5.3.2

Interferenzen von Pd, Pt, Rh und Ir untereinander am GF-AAS

Tab. A35: Messwerte der Pd- und Pd/Pt, Rh, Ir-Lösungen

Pd	Pd : Pt Signalfläche	RSD [%]	Pd : Rh Signalfläche	RSD [%]	Pd : Ir Signalfläche	RSD [%]
Pd	0,2283	0,74	0,2234	0,48	0,2283	0,74
1:1	0,2371	0,26	0,2262	0,58	0,2376	0,11
1:2	0,2382	0,30	0,2281	0,29	0,2373	0,17
1:4	0,2331	0,77	0,2116	1,65	0,2376	0,07

Tab. A36: Messwerte der Pt- und Pt/Pd, Rh, Ir-Lösungen

Pt	Pt : Pd Signalfläche	RSD [%]	Pt : Rh Signalfläche	RSD [%]	Pt : Ir Signalfläche	RSD [%]
Pt	0,0309	0,56	0,0287	0,42	0,0287	0,42
1:1	0,0319	0,80	0,0287	0,91	0,0290	0,34
1:2	0,0316	0,67	0,0286	0,91	0,0287	0,59
1:4	0,0326	0,49	0,0289	0,34	0,0289	0,72

Tab. A37: Messwerte der Rh- und Rh/Pd, Pt, Ir-Lösungen

Rh	Rh : Pd Signalfläche	RSD [%]	Rh : Pt Signalfläche	RSD [%]	Rh : Ir Signalfläche	RSD [%]
Rh	0,3723	0,63	0,3916	0,39	0,3916	0,39
1:1	0,3886	0,68	0,3624	1,17	0,4193	0,39
1:2	0,4063	0,86	0,3906	0,29	0,3990	0,79
1:4	0,4051	2,36	0,3837	0,83	0,4183	0,93

Tab. A38: Messwerte der Ir- und Ir/Pd, Pt, Rh-Lösungen

Ir	Ir : Pd Signalfläche	RSD [%]	Ir : Pt Signalfläche	RSD [%]	Ir : Rh Signalfläche	RSD [%]
Ir	0,0283	0,25	0,0247	0,84	0,0283	0,25
1:1	0,0269	1,12	0,0229	0,68	0,0277	0,56
1:2	0,0270	0,96	0,0246	0,93	0,0278	1,15
1:4	0,0268	0,77	0,0241	0,70	0,0279	0,56

Anhang zu Kapitel 5.3.3

Tab. A39: Wiederholungsaufschlüsse mit Korundtiegel und GF-AAS-Messung,

Probe	c (Pd) [µg/kg]	RSD-Pd [%]	c (Pt) [µg/kg]	RSD-Pt [%]	c (Rh) [µg/kg]	RSD-Rh [%]
1	54	1,04	64	5,36	12	10,1
2	53	2,89	57	4,52	12	7,72
3	56	1,54	41	5,90	8	4,06
4	55	4,02	60	4,81	13	14,1
5	58	1,08	61	2,04	9	11,9
6	57	0,87	45	4,56	9	14,0
7	58	0,89	46	3,06	9	3,34
8	51	2,18	43	11,1	11	14,2
MW	55	2,49	52	9,26	10	1,85

Vergleich veraschter und unveraschter Probe

Tab. A40: Pd in veraschter und nicht veraschter Klärschlammprobe nach Schmelzaufschluss

Probe	c (Pd) [mg/kg]			RSD (Pd)	Ø c (Pd) [mg/kg]	Verlust (41%) Faktor 1,6949
va-1	81	101	110	15,3	0,098	0,057
va-2	65	75	58	12,9	0,059	0,039
va-3	109	106	104	2,4	0,106	0,063
va-4	108	106	114	3,8	0,109	0,065
va-5	160	173	207	13,5	0,180	0,106
nva-a	67	50	71	12,4	0,063	-
nva-b	49	56	60	8,6	0,048	-
nva-c	51	58	49	9,0	0,053	-

Anhang zu Kapitel 5.3.4

Tab. A41: Konz. und Wiederfindungsraten nach Tellur-Fällung der Standard-lösungen.

Proben- und Rückstandsmessung der 1 mg/l-Standardlösung

Element	Angereicherte Standardlösung			Rückstand der Anreicherung			Blind- Wert
	c [mg/l]	S _{rel} [%]	WR [%]	Int. [cps]	S _{abs} [cps]	S _{rel} [%]	Int. [cps]
Pd	0,969	0,381	97	79627	566	0,711	80826
Pt	0,940	0,499	94	28415	193	0,680	28439
Rh	0,989	0,265	99	74426	19	0,261	75230
Ir	0,818	0,186	82	20460	144	0,706	18963

Tab. A41: Konz. und Wiederfindungsraten nach Tellur-Fällung der Standard-lösungen.

Proben- und Rückstandsmessung der 2,5 mg/l-Standardlösung

Element	Angereicherte Standardlösung			Rückstand der Anreicherung			Blind- Wert
	c [mg/l]	S _{rel} [%]	WR [%]	Int. [cps]	S _{abs} [cps]	S _{rel} [%]	Int. [cps]
Pd	2,13	0,725	85	78735	368,3	0,468	80825
Pt	2,0	0,530	80	28553	215,2	0,754	28438
Rh	2,28	1,054	91	73647	298,1	0,405	75230
Ir	1,3	1,564	52	22195	74,8	0,337	18963

Anhang zu Kapitel 5.3.5

Tab.. A42: Pd-Konzentration [$\mu\text{g/kg}$] nach Schmelzaufschluss im Ni-Tiegel

Element	Signalfläche	S _{abs}	S _{rel} [%]	c [$\mu\text{g/kg}$]	Tiegel
Pd	0,0729	0,000643	0,88	261	500ml Ni-Tiegel
Pd	0,0757	0,002955	3,90	271	500ml Ni-Tiegel
Pd	0,0903	0,001609	1,78	325	500ml Ni-Tiegel
Pd	0,0774	0,001053	1,36	111	80ml Ni-Tiegel
Pd	0,0932	0,002303	2,47	67	80ml Ni-Tiegel
Pd	0,1279	0,009307	7,28	93	80ml Ni-Tiegel
Pd	0,0678	0,002442	3,60	48	80ml Ni-Tiegel

Tab. A42: Pd-Konzentration [$\mu\text{g/kg}$] nach Schmelzaufschluss im Korundtiegel

Element	Signalfläche)	S _{abs}	S _{rel} [%]	c [$\mu\text{g/kg}$]	Tiegel
Pd	0,0287	0,003225	11,24	38	300ml Korund
Pd	0,0394	0,002203	1,58	42	300ml Korund
Pd	0,0434	0,003637	8,38	30	300ml Korund
Pd	0,0755	0,001550	2,05	27	300ml Korund
Pd	0,0831	0,006355	3,47	39	300ml Korund
Pd	0,0739	0,001550	2,10	26	300ml Korund
Pd	0,0156	0,001060	6,79	37	80ml Korund
Pd	0,0363	0,000709	1,95	25	80ml Korund
Pd	0,0791	0,000700	0,88	28	80ml Korund
Pd	0,0921	0,002088	2,27	33	80ml Korund

Anhang zu Kapitel 5.3.5 (Fortsetzung)

Tab. A43: Pt-Konzentration [$\mu\text{g/kg}$] nach Schmelzaufschluss im Ni- und Korundtiegel

Element	Signalfläche	S _{abs}	S _{rel} in [%]	c [$\mu\text{g/kg}$]	Tiegel
Pt	0,0177	0,000379	2,14	414	500ml Ni-Tiegel
Pt	0,0167	0,000961	5,75	389	500ml Ni-Tiegel
Pt	0,0207	0,000265	1,28	489	500ml Ni-Tiegel
Pt	0,0056	0,000265	4,73	40	80ml Ni-Tiegel
Pt	0,0051	0,000896	17,57	10	80ml Ni-Tiegel
Pt	0,0215	0,001888	8,78	51	80ml Ni-Tiegel
Pt	0,0062	0,000872	14,06	25	80ml Ni-Tiegel
Pt	0,0040	0,000493	12,33	29	300ml Korund
Pt	0,0122	0,000306	2,5	21	300ml Korund
Pt	0,0199	0,000379	1,90	50	300ml Korund
Pt	0,0016	0,000404	25,25	8	80ml Korund
Pt	0,0103	0,000436	4,23	23	80ml Korund
Pt	0,0067	0,000941	14,04	14	80ml Korund

Tab. A44: Rh-Konzentration [$\mu\text{g/kg}$] nach Schmelzaufschluss im Nickel- und Korundtiegel

Element	Pk Area (Extinktion)	S _{abs}	S _{rel} in [%]	c [$\mu\text{g/kg}$]	Tiegel
Rh	0,037	0,001185	3,18	73	500ml Ni-Tiegel
Rh	0,044	0,003855	8,76	89	500ml Ni-Tiegel
Rh	0,044	0,001172	2,68	89	500ml Ni-Tiegel
Rh	0,009	0,000361	4,06	11	300ml Korund
Rh	0,011	0,000737	6,70	11	300ml Korund

Anhang zu Kapitel 5.3.7

Tab. A45 und A46: GF-AAS-Messung der Klärschlamm-Schmelzen am Landesumweltamt (LUA) und an der Universität Duisburg-Essen (UNI), c[µg/kg]

	LUA, c[µg/kg]			UNI, c [µg /kg]		
Probe	Pd	Pt	Rh	Pd	Pt	Rh
1	38	58	12	27	61	11
2	51	94	11	44	93	11
3	80	65	12	67	62	12
4	39	72	12	31	54	10
5	47	53	12	42	53	11
6	73	53	12	65	58	11
7	62	57	11	48	54	11
8	66	41	10	54	39	10
9	39	55	11	30	51	11
10	44	91	19	39	92	16
11	40	67	12	45	58	11
12	205	53	10	62	55	10
13	35	48	11	26	58	11
14	48	67	12	45	58	11
15	66	53	10	62	55	10

Tab. A45 und A46: GF-AAS-Messung der Klärschlamm-Schmelzen am Landesumweltamt (LUA) und an der Universität Duisburg-Essen (UNI), RSD [%]

	LUA [%]			UNI [%]		
Probe	Pd	Pt	Rh	Pd	Pt	Rh
1	9,88	3,51	3,22	2,30	1,34	2,34
2	4,14	2,63	2,04	3,44	5,59	0
3	13,29	4,93	4,47	2,74	13,04	4,00
4	6,29	5,48	0,36	2,26	3,10	0
5	3,61	12,10	0,51	4,00	6,44	0
6	4,91	6,64	2,16	0,93	7,39	0
7	5,47	14,55	3,64	2,42	3,43	2,44
8	5,70	14,80	1,28	0,64	5,63	0
9	10,03	9,42	4,71	1,21	5,27	0
10	14,81	5,38	0,48	0,90	2,90	3,09
11	6,02	5,52	1,56	0,74	2,14	4,17
12	2,76	3,59	1,58	1,37	12,78	2,34
13	4,72	7,28	0,46	6,43	4,32	0
14	13,34	6,23	1,38	0,52	2,79	2,37
15	2,13	0,62	0,40	0,76	7,21	2,59

Anhang zu Kapitel 5.3.8

Tab. A47-A49: PGE-Konzentrationen der ICP-MS-Messung nach Te-Anreicherung, c[µg/kg]

Probe	Pd 108	Pd 106	Pd 105	Pt 194	Pt 195	Pt 196	Rh 103
1	37	51	30	74	75	75	16
2	52	87	38	104	106	109	12
3	58	64	55	74	74	76	13
4	33	47	27	78	77	79	11
5	49	84	35	60	58	58	12
6	76	101	63	55	53	57	12
7	46	71	36	64	64	67	11
8	58	89	44	38	38	40	9
9	33	53	21	55	54	55	9
10	44	64	31	114	115	117	18
11	45	68	38	73	69	73	12
12	188	84	55	61	63	62	11
13	34	43	30	50	50	53	11
14	46	68	38	73	69	73	12
15	64	84	55	61	63	62	11

Tab. A47-A49: PGE-Konzentrationen der ICP-MS-Messung nach Te-Anreicherung, RSD [%]

Probe	Pd 108	Pd 106	Pd 105	Pt 194	Pt 195	Pt 196	Rh 103
1	16,7	6,9	9,9	10,9	11,7	12,7	14,1
2	8,1	8,5	10,1	6,8	8,4	7,7	12,4
3	6,3	1,6	1,0	2,7	3,5	3,9	9,6
4	2,6	10,3	3,9	1,0	1,6	4,2	3,7
5	2,7	6,1	5,7	7,8	3,5	2,8	1,5
6	1,2	2,0	1,1	0,4	2,5	3,4	4,5
7	10,3	7,5	12,4	7,7	10,6	11,0	15,5
8	2,5	2,6	5,3	5,7	3,8	3,7	2,7
9	2,7	3,6	4,1	1,9	1,2	2,3	2,8
10	8,9	6,4	6,2	6,8	3,2	1,9	2,4
11	3,4	6,6	5,8	3,6	3,2	6,5	7,4
12	1,9	1,1	2,6	3,3	2,5	2,3	3,5
13	6,9	2,9	5,5	3,6	1,5	1,1	4,7
14	3,6	5,2	7,1	2,7	0,4	3,7	1,6
15	4,9	1,1	3,3	1,9	1,8	4,4	3,1

Anhang zu Kapitel 5.3.10

Tab. A53: Ergebnisse für Pd-Anreicherung mit Platisorb

Ange-setzte c [mg/L]	Verdünnung	c (Pd) [mg/l]	WR [%]	Signalfläche [cps]	S _{abs}	S _{rel} [%]
0	unverdünnt	-	-	-0,0002	-	-
0,10	1ml auf 10ml	89,31	89,31	0,1433	0,00484	3,37
0,25	0,1ml auf 10ml	214,37	85,75	0,0347	0,00348	9,92
0,50	0,1ml auf 10ml	446,25	89,25	0,0718	0,00331	4,61

Tab. A53: Ergebnisse für Pt-Anreicherung mit Platisorb

Ange-setzte c [mg/L]	Verdünnung	c (Pt) [mg/l]	WR [%]	Signalfläche [cps]	S _{abs}	S _{rel} [%]
0	unverdünnt	-	-	0,0012	-	-
0,10	1ml auf 10ml	102	102	0,0209	0,00071	3,39
0,25	0,1ml auf 10ml	255	102	0,0056	0,00010	1,78
0,50	0,1ml auf 10ml	515	103	0,0108	0,00022	2,03

Tab. A53: Ergebnisse für Rh-Anreicherung mit Platisorb

Ange-setzte c [mg/L]	Verdünnung	c (Rh) [mg/l]	WR [%]	Signalfläche [cps]	S _{abs}	S _{rel} [%]
0	unverdünnt	-	-	0,0021	-	-
0,10	1ml auf 10ml	25,36	25,36	0,0651	0,00478	7,34
0,25	0,1ml auf 10ml	80,0	32	0,0217	0,00144	6,63
0,50	0,1ml auf 10ml	133,6	26,72	0,0371	0,00257	6,92

Tab. A53: Ergebnisse für Ir-Anreicherung mit Platisorb

Ange-setzte c [mg/L]	Verdünnung	c (Ir) [mg/l]	WR [%]	Signalfläche [cps]	S _{abs}	S _{rel} [%]
0	unverdünnt	-	-	0,0017	0,00017	10,0
0,10	0,5ml auf 10ml	97	90,7	0,0146	0,00021	1,43
0,25	0,1ml auf 10ml	210	84,0	0,0073	0,00026	3,56
0,50	0,1ml auf 10ml	420	84,0	0,0136	0,00001	0,07

Anhang zu Kapitel 5.4.1

Tab. 54: Matrixzusammensetzung des Klärschlammes zur Homogenitätsüberprüfung (RFA)

Probe	Al	P	S	K	Ca	Ti	Mn	Fe
Nr.	[%]	[%]	[mg/kg]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
2	2,69	2,30	7901,75	0,359	9,87	0,220	0,0374	6,11
4	2,64	2,26	7731,50	0,352	9,75	0,215	0,0364	6,03
11	2,65	2,25	7767,38	0,350	9,78	0,215	0,0366	6,06
14	2,62	2,23	7670,88	0,351	9,73	0,215	0,0361	6,02
19	2,55	2,16	7404,38	0,341	9,46	0,205	0,0352	5,83
24	2,53	2,14	7423,13	0,340	9,59	0,207	0,0362	5,94
25	2,61	2,21	7581,13	0,347	9,61	0,214	0,0360	6,01
29	2,60	2,22	7623,63	0,345	9,72	0,212	0,0361	6,00
MW	2,61	2,22	7637,97	0,348	9,69	0,213	0,0363	6,00
SD	0,052	0,052	169,164	0,006	0,1287	0,005	0,0006	0,084
RSD	2,00	2,35	2,21	1,79	1,33	2,27	1,71	1,40

Tab. 54: Matrixzusammensetzung des Klärschlammes zur Homogenitätsüberprüfung (RFA)

Probe	Cu	Zn	Br	Rb	Sr	Sn	Ba	Pb
Nr.	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]
2	238,49	1344,38	42,39	18,19	174,46	46,91	283,88	75,86
4	236,80	1339,25	41,80	18,56	175,58	46,91	292,39	75,36
11	236,45	1344,00	41,44	18,06	175,41	46,23	282,59	74,59
14	234,99	1328,13	41,99	18,15	173,83	45,75	285,25	73,68
19	227,89	1281,63	39,91	17,53	168,63	47,03	292,13	71,28
24	232,58	1338,88	41,81	17,93	172,85	45,89	283,89	73,86
25	235,68	1336,00	42,04	17,91	172,74	47,49	287,90	73,61
29	236,24	1329,25	41,80	17,75	172,40	47,06	289,05	74,14
MW	234,89	1330,19	41,65	18,01	173,24	46,66	287,14	74,05
SD	3,291	20,517	0,752	0,310	2,216	0,623	3,820	1,380
RSD	1,40	1,54	1,81	1,72	1,28	1,34	1,33	1,86

Anhang zu Kapitel 5.4.1 (Fortsetzung)

Tab. 54: Matrixzusammensetzung des Klärschlammes zur Homogenitätsüberprüfung (RFA), RSD [%]

Nr.	Al	P	S	K	Ca	Ti	Mn	Fe
	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
2	1,18	1,16	1,15	1,61	1,23	1,49	1,59	0,89
4	1,05	0,98	1,16	1,05	0,53	0,57	0,98	0,48
11	1,98	1,38	0,63	1,78	0,94	1,00	1,42	0,78
14	1,77	1,08	1,16	1,66	0,57	1,07	1,30	0,67
19	0,67	0,98	1,51	1,46	0,89	2,55	3,28	1,30
24	2,27	1,91	1,76	1,53	1,06	2,15	1,39	0,92
25	2,04	1,83	1,77	1,07	0,80	1,68	1,34	0,76
29	1,07	0,90	0,62	1,17	1,06	1,13	0,87	0,85

Tab. 54: Matrixzusammensetzung des Klärschlammes zur Homogenitätsüberprüfung (RFA), RSD [%]

Nr.	Cu	Zn	Br	Rb	Sr	Sn	Ba	Pb
	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
2	1,54	0,94	1,86	1,42	0,70	2,09	1,19	1,31
4	1,27	0,42	2,36	1,32	0,58	2,18	0,94	1,25
11	1,76	0,90	1,19	2,07	0,63	2,11	1,65	2,06
14	0,99	0,84	2,04	1,82	0,78	1,34	0,94	2,15
19	1,87	2,14	2,52	1,13	1,75	1,99	1,36	3,81
24	1,17	1,36	1,20	2,29	0,81	1,53	0,96	1,48
25	1,20	0,72	1,16	1,67	0,74	1,39	1,54	1,59
29	1,28	0,86	2,06	1,95	1,03	1,46	1,04	1,22

Ausreissertests

Dixon

Nr.	Al	P	S	K	Ca	Ti	Mn	Fe
PW(nu)	0,167	0,167	0,052	0,083	0,406	0,200	0,571	0,478
PW oA							0,167	
PW(no)	0,250	0,250	0,270	0,368	0,220	0,333	0,364	0,179

Nr.	Cu	Zn	Br	Rb	Sr	Sn	Ba	Pb
PW(nu)	0,548	0,746	0,718	0,333	0,556	0,107	0,135	0,571
PW oA		0,071	0,600		0,113			0,040
PW oA			0					
PW(no)	0,006	0,141	0,359	0,024	0,247	0,027	0,109	0,006

X: Ausreisser; Signifikanzschranke P=95%, 8 : 0,554

Grubbs

Nr.	Al	P	S	K	Ca	Ti	Mn	Fe
PG₁	1,532	1,532	1,381	1,281	1,788	1,658	1,777	2,020
PG₂	1,532	1,532	1,559	1,762	1,399	1,451	1,777	1,307

Nr.	Cu	Zn	Br	Rb	Sr	Sn	Ba	Pb
PG₁	2,127	2,367	2,314	1,550	2,080	1,461	1,191	2,007
PG1-oA	1,818	1,389	1,567		1,152			
PG-Tab	a	b	b		a			
PG₂	1,094	0,692	0,984	1,776	1,056	1,332	1,374	1,312

X: Ausreisser; PG (95%, 8) = 2,032

a; PG (99%, 8) = 2,221b

Nalimov

Nr.	Al	P	S	K	Ca	Ti	Mn	Fe
PGk	1,638	1,638	1,476	1,370	1,911	1,773	1,900	2,159
PGk-oA					1,468		0,888	1,732
PGk-oA					1,468		0,888	1,732
PG-Tab					a		a	a
PGg	1,638	1,638	1,667	1,883	1,496	1,551	1,900	1,397

Nr.	Cu	Zn	Br	Rb	Sr	Sn	Ba	Pb
PGk	2,274	2,530	2,474	1,657	2,224	1,562	1,273	2,146
PGk-oA	1,963	1,500	1,693		1,244			1,030
PGk-oA	1,281							
PG-Tab	b	c	c		b			a
PGg	1,169	0,739	1,052	1,899	1,129	1,424	1,469	1,402

k: kleinster Wert, g: grösster Wert, oA_ ohne Ausreisser

PG (95%, 8-2) = 1,870

a

PG (99%, 8-2) = 2,209

b

PG (99,9%, 8-2) = 2,451

c

F-Test

Nr.	Al	P	S	K	Ca	Ti	Mn	Fe
MW	3,3008	2,3785	1,5090	1,2488	2,0718	2,5637	3,7805	1,9144
SD	11,2983	4,1586	8,0628	2,8690	5,4969	18,5360	13,4834	6,8975
o.A MW	3,3008	2,3785	1,5090	1,2488	1,4408	2,5637	1,5074	1,0005
o.A SD	11,2983	4,1586	5,5502	2,8259	5,4969	18,5360	3,5666	3,6047

Nr.	Cu	Zn	Br	Rb	Sr	Sn	Ba	Pb
nur MW	1,3413	4,6771	1,6255	1,5227	8,4773	1,1636	2,8528	7,5152
nur SD	3,3886	23,5610	4,2107	4,2727	8,4773	2,7972	2,7210	9,0396
o.A MW	1,8283	1,2352	2,5600	1,5227	3,0832	1,1636	2,8528	1,3882
o.A SD	3,2157	10,3663	4,0625	4,2727	3,0832	2,7972	3,0093	2,1026

	7, 7	6, 6	5, 5	
F-Tab.	3,79	4,28	5,05	95 % → a
	6,99	8,47	10,97	99 % → b
	15,02	20,03	29,75	99,9 % → c

Cochran-Test

Nr.	Al	P	S	K	Ca	Ti	Mn	Fe
m.A.	0,2372	0,2425	0,2365	0,1924	0,2352	0,3112	0,4606	0,2706
o.A.								
Dixon							0,2259	
Grubbs								
Nalimov					0,2653		0,2259	0,1939

Nr.	Cu	Zn	Br	Rb	Sr	Sn	Ba	Pb
m.A	0,2066	0,4253	0,0525	0,2119	0,4133	0,1868	0,2175	0,4220
o.A.								
Dixon		0,32556	0,25597		0,25622			0,24821
Grubbs	0,19412	0,32556	0,25597		0,25622			
Nalimov	0,19412	0,32556	0,25597		0,25622			0,24821

	8, 8	7, 7	6, 6	
C-Tab	0,3043			95 %
C-o.A.		0,3535	0,4184	

Markierte Elemente X: $C > C(95\%, 8, 8) = 0,3043$

Ist C größer als der Tabellenwert, so ist die Standardabweichung C_{\max} mit der vorgegebenen Wahrscheinlichkeit P unterschiedlich von den übrigen Standardabweichungen.

Hierbei kann nicht von einer Varianzhomogenität ausgegangen werden.

Anhang zu Kapitel 5.4.2

Tab. A55: Homogenitätsprüfung nach Königswasseraufschluss (ICP-AES), c[mg/kg]

Nr.	As 188	Cd 214	Cd 228	Cr 205	Cr 267	Cu 324	Cu 327
2a	4,39	1,08	1,21	46,13	46,18	249,23	250,83
2b	4,55	1,07	1,21	45,59	45,34	244,23	245,80
4a	4,38	1,10	1,23	45,92	46,11	248,13	249,50
4b	4,31	1,08	1,21	45,88	45,71	244,63	245,70
11a	4,37	1,08	1,20	46,98	46,78	246,67	247,30
11b	4,48	1,07	1,18	46,52	46,24	247,93	248,73
14a	4,16	1,04	1,18	47,33	47,73	248,00	248,67
14b	4,05	1,06	1,20	46,94	46,89	251,60	252,20
19a	4,12	1,02	1,15	47,04	47,21	246,47	246,63
19b	4,19	1,04	1,14	45,88	46,49	252,13	252,40
24a	4,01	1,01	1,14	46,78	46,63	246,93	246,87
24b	4,10	1,00	1,15	45,55	45,75	247,37	247,30
25	3,85	0,99	1,11	46,28	46,33	245,50	245,53
29	4,12	0,98	1,12	47,93	48,44	248,03	247,73
MW	4,22	1,04	1,17	46,48	46,56	247,63	248,23
SD	0,198	0,038	0,038	0,711	0,825	2,273	2,286
RSD	4,69	3,69	3,26	1,53	1,77	0,92	0,92

Tab. A55: Homogenitätsprüfung nach Königswasseraufschluss (ICP-AES), c[mg/kg]

Nr.	Ni 221	Ni 231	Ni 232	Pb 220	Zn 202	Zn 213
2a	56,49	56,02	58,23	89,62	1182,33	1243,33
2b	55,70	55,01	57,44	90,06	1179,00	1236,33
4a	56,45	55,85	57,53	87,99	1193,67	1255,67
4b	56,43	55,59	57,58	89,48	1184,67	1247,00
11a	55,90	55,55	57,58	89,79	1179,33	1246,00
11b	56,55	55,91	57,98	88,80	1189,00	1259,67
14a	57,34	56,69	58,90	88,51	1186,00	1255,00
14b	57,18	56,43	58,63	89,01	1192,33	1265,67
19a	56,14	55,55	58,12	90,13	1180,33	1253,00
19b	55,57	55,27	57,13	89,01	1185,67	1259,67
24a	55,45	54,82	57,20	88,08	1170,67	1247,33
24b	56,62	55,79	58,04	87,18	1177,67	1254,67
25	55,97	55,36	57,86	87,87	1184,33	1262,67
29	56,54	56,01	58,24	89,10	1175,33	1255,33
MW	56,31	55,70	57,89	88,90	1182,88	1252,95
SD	0,559	0,511	0,517	0,888	6,427	8,004
RSD	0,99	0,92	0,89	1,00	0,54	0,65

Anhang zu Kapitel 5.4.2 (Fortsetzung)

Dixon-Test

PW	As 188	Cd 214	Cd 228	Cr 205	Cr 267	Cu 324	Cu 327
PW(nu)	0,254	0,100	0,100	0,022	0,155	0,054	0,025
PW(no)	0,130	0,182	0,182	0,256	0,260	0,071	0,030

PW	Ni 221	Ni 231	Ni 232	Pb 220	Zn 202	Zn 213
PW(nu)	0,069	0,118	0,047	0,240	0,215	0,266
PW(no)	0,090	0,155	0,159	0,031	0,073	0,134

Signifikanzschranke $P=95\%$, 14 : 0,546

Keine Ausreisser

Grubbs-Test

PW	As 188	Cd 214	Cd 228	Cr 205	Cr 267	Cu 324	Cu 327
PG1	1,867	1,667	1,666	1,314	1,477	1,497	1,180
PW2	1,665	1,444	1,479	2,041	2,278	1,979	1,825

PW	Ni 221	Ni 231	Ni 232	Pb 220	Zn 202	Zn 213
PG1	1,537	1,729	1,471	1,939	1,906	2,055
PW2	1,844	1,931	1,955	1,383	1,684	1,572

PG (95 %, 14) = 2,371

PG (99 %, 14) = 2,659

Keine Ausreisser

Nalimov-Test

PW	As 188	Cd 214	Cd 228	Cr 205	Cr 267	Cu 324	Cu 327
PGk	1,799	1,606	1,606	1,266	1,423	1,443	1,137
PGg	1,605	1,392	1,425	1,966	2,195	1,907	1,758

PW	Ni 221	Ni 231	Ni 232	Pb 220	Zn 202	Zn 213
PGk	1,481	1,666	1,418	1,869	1,836	1,980
PGg	1,777	1,860	1,884	1,332	1,623	1,515

PG (95%, 14-2) = 1,919

a

PG (99%, 14-2) = 2,383

b

PG (99,9%, 14-2) = 2,809

c

Anhang zu Kapitel 5.4.2 (Fortsetzung)

F-Test und Cochran-Test

PW	As 188	Cd 214	Cd 228	Cr 205	Cr 267	Cu 324	Cu 327
F-Test							
SD	13,8968	15,9972	12,9982	56,3490	678,0842	59,7690	21,8800
C-Test							
	0,1530	0,1524	0,1605	0,1543	0,2126	0,2226	0,1688

PW	Ni 221	Ni 231	Ni 232	Pb 220	Zn 202	Zn 213
F-Test						
SD	32,6061	66,3780	56,2526	62,1810	49,3333	193,0002
	a	a	a	a	a	b
C-Test						
	0,3361	0,2599	0,1647	0,2289	0,2716	0,2080

	2, 2			3, 3	2, 2	
F-Tab	19	95 % → a	C-Tab	0,7977		95 %
	99	99 % → b	C-o.A.		0,9750	
	999	99,9 % → c				

Anhang zu Kapitel 5.4.3

Tab. A56-A57: Matrixkomponenten nach Schmelzaufschluss (ICP-AES), [mg/kg], [g/kg], RSD [%]

Element	Einheit	Pr-1	Pr-2	Pr-3	Pr-4	MW	SD	RSD
Al 396	g/kg	44,98	43,83	45,14	42,57	44,13	1,19	2,70
As 188	mg/kg	5,13	5,77	4,64	6,08	5,40	0,65	11,97
Ba 233	mg/kg	320,95	326,57	326,66	311,48	321,41	7,14	2,22
Be 313	mg/kg	0,54	0,56	0,54	0,53	0,54	0,01	2,76
Ca 317	g/kg	93,11	93,09	91,28	88,24	91,43	2,29	2,51
Cd 214	mg/kg	1,42	1,42	1,42	1,42	1,42	0,00	0,00
Co 228	mg/kg	14,39	14,76	14,64	14,04	14,46	0,32	2,20
Cr 267	mg/kg	75,07	76,39	76,56	72,55	75,14	1,85	2,46
Cu 324	mg/kg	253,03	258,30	256,81	245,46	253,40	5,74	2,26
Fe 238	g/kg	54,90	55,78	54,97	52,88	54,63	1,23	2,26
K 766	g/kg	5,65	5,78	5,80	5,36	5,65	0,20	3,57
Mg 279	g/kg	4,90	4,90	4,85	4,67	4,83	0,11	2,27
Mn 257	mg/kg	592,60	603,41	600,04	571,25	591,82	14,44	2,44
Na 589	g/kg	1311,27	1331,66	1330,03	1267,14	1310,03	30,05	2,29
Ni 231	mg/kg	64,22	64,99	66,56	62,54	64,58	1,67	2,59
P 178	g/kg	24,65	25,34	25,14	24,08	24,80	0,56	2,25
Pb 220	mg/kg	92,72	94,59	93,55	89,33	92,55	2,28	2,46
S 182	g/kg	7,73	7,89	7,81	7,41	7,71	0,21	2,76
V 292	mg/kg	26,82	27,46	27,40	25,87	26,89	0,73	2,73
Zn 202	mg/kg	1271,62	1298,50	1290,30	1232,99	1273,35	29,16	2,29

Anhang zu Kapitel 5.5.1

Tab. A58-A59: Königswasser-Auflschluss der Referenzmateriale SARM64 und SARM7, c[mg/kg]

Probe	Ir 191	Ir 193	Pd 108	Pd 106	Pd 105	Pt 194	Pt 195	Pt 196	Rh 103
SARM 64	0,011	0,009	0,032	0,044	0,101	0,149	0,156	0,152	0,060
	0,009	0,009	0,019	0,025	0,081	0,162	0,165	0,165	0,061
	0,009	0,010	0,040	0,052	0,101	0,157	0,157	0,165	0,059
	0,011	0,011	0,021	0,038	0,112	0,194	0,201	0,195	0,079
	0,012	0,013	0,088	0,099	0,175	0,233	0,238	0,245	0,081
MW	0,010	0,010	0,040	0,052	0,114	0,179	0,183	0,184	0,068
SD	0,00134	0,00167	0,02815	0,02827	0,03589	0,03469	0,03563	0,03737	0,01100
RSD	12,9	16,1	70,4	54,8	31,5	19,4	19,4	20,3	16,2
Soll	0,052	0,052	0,21	0,21	0,21	0,475	0,475	0,475	0,08
SARM 7	0,031	0,030	0,236	0,248	0,391	2,178	2,165	2,188	0,227
	0,029	0,029	0,216	0,225	0,364	1,946	1,951	1,948	0,225
	0,028	0,029	0,061	0,065	0,203	1,781	1,745	1,778	0,226
	0,032	0,033	0,725	0,753	0,908	2,476	2,429	2,506	0,248
MW	0,030	0,030	0,310	0,323	0,467	2,095	2,073	2,105	0,232
SD	0,00183	0,00189	0,28783	0,29816	0,30581	0,30158	0,29307	0,31584	0,01103
RSD	6,1	6,3	93,0	92,4	65,6	14,4	14,1	15,0	4,8
Soll	0,074	0,074	1,530	1,530	1,530	3,740	3,740	3,740	0,240
Blind	0	0	0,004	0,010	0,001	-0,022	-0,022	-0,023	-0,003

Tab. A58-A59: Königswasser-Auflschluss der Referenzmateriale SARM64 und SARM7, RSD [%]

Probe	Ir 191	Ir 193	Pd 108	Pd 106	Pd 105	Pt 194	Pt 195	Pt 196	Rh 103
SARM 64	7,1	4,9	11,3	10,2	8,4	2,2	2,5	3,2	0,9
	9,8	5,7	12,8	6,0	4,7	3,3	3,8	2,5	2,6
	13,1	8,7	10,9	7,0	6,2	1,7	1,0	3,8	2,0
	3,7	7,3	6,8	2,6	10,3	3,8	4,2	1,3	3,0
	5,3	0,5	12,1	2,3	6,9	4,1	4,8	0,2	3,0
SARM 7	8,4	3,9	1,4	4,4	2,5	1,3	0,5	1,5	0,4
	9,4	1,8	2,0	1,9	3,6	2,2	0,9	1,6	3,7
	6,6	4,1	10,4	0,9	1,6	0,5	0,9	0,6	1,0
	7,2	2,4	0,7	1,3	0,3	0,6	0,4	1,6	0,5
Blind	31,0	25,4	20,9	9,4	26,8	1,1	1,7	1,9	1,9

Anhang zu Kapitel 5.5.2

Tab. A60: Mikrowellen-Auflschluss des Referenzmaterials SARM64 mit Königswasser, c[mg/kg]

Probe	Ir 191	Ir 193	Pd 108	Pd 106	Pd 105	Pt 194	Pt 195	Pt 196	Rh 103
SARM 64	0,019	0,018	0,100	0,127	0,189	0,228	0,241	0,245	0,069
	0,013	0,014	0,051	0,078	0,126	0,223	0,216	0,218	0,070
	0,014	0,013	0,081	0,113	0,155	0,208	0,206	0,205	0,070
	0,017	0,019	0,041	0,050	0,103	0,206	0,211	0,213	0,063
	0,012	0,012	0,021	0,036	0,081	0,199	0,193	0,191	0,061
	0,010	0,011	0,028	0,042	0,082	0,182	0,177	0,181	0,061
MW	0,014	0,015	0,054	0,074	0,123	0,208	0,207	0,209	0,066
SD	0,00331	0,00327	0,03094	0,03844	0,04297	0,01665	0,02168	0,02244	0,00446
RSD	23,4	22,6	57,7	51,7	35,0	8,0	10,5	10,7	6,8
Soll	0,052	0,052	0,210	0,210	0,210	0,475	0,475	0,475	0,080
Blind	0,001	0	0,013	0,032	0,002	0,001	0	0,001	0

Tab. A60: Mikrowellen-Auflschluß des Referenzmaterials SARM64 mit Königswasser, RSD [%]

Probe	Ir 191	Ir 193	Pd 108	Pd 106	Pd 105	Pt 194	Pt 195	Pt 196	Rh 103
SARM 64	7,3	5,2	6,1	4,8	2,4	6,2	2,6	2,5	4,0
	8,2	10,7	7,8	8,4	3,1	0,7	2,8	0,6	2,5
	6,1	8,9	1,3	6,4	1,3	4,4	2,7	1,8	2,9
	7,9	8,3	2,9	13,0	3,1	2,0	6,1	4,2	2,8
	9,8	12,6	9,9	4,0	3,8	2,8	1,1	4,2	6,1
	7,9	14,0	10,8	10,2	4,3	4,2	2,1	7,2	1,8
Soll	0,052	0,052	0,21	0,21	0,21	0,475	0,475	0,475	0,08
Blind	78,7	138,4	13,5	20,5	58,0	42,4	155,7	64,9	18,8

Anhang zu Kapitel 5.5.3

Tab. A61: Pd-Konzentrationen, RSD und Probeneinwaagen von SARM7 nach MW-Auflösung mit verschiedenen Säuren

SARM 7	Pd 105 [mg/kg]	RSD Pd 105	Pd 106 [mg/kg]	RSD Pd 106	Pd 108 [mg/kg]	RSD Pd 108	HNO ₃ [ml]	HCl [ml]	HF [ml]	H ₂ O ₂ [ml]	Einwaage [g]	Volumen [ml]
1	1,463	5,2	1,699	8,2	1,208	3,4	3,5	10,5			0,511	50
2	1,271	0,9	1,61	13,9	1,264	8,6	3,5	10,5			0,491	50
3	1,364	2,1	1,804	11,0	1,297	1,7	3,5	10,5			0,499	50
4	0,885	4,1	1,105	1,5	0,882	3,5	2,5	7,5	4,0		0,511	50
5	0,925	2,1	1,19	1,9	0,925	3,3	2,5	7,5	4,0		0,566	50
6	0,723	4,5	1,019	2,4	0,755	3,7	2,5	7,5	4,0		0,511	50
7	1,013	1,1	1,403	1,0	1,014	3,0	3,0	9,0	2,0		0,497	50
8	0,992	1,2	1,364	0,3	0,971	1,2	3,0	9,0	2,0		0,499	50
9	1,114	0,8	1,567	1,0	1,11	2,7	3,0	9,0	2,0		0,498	50
10	1,648	3,8	2,006	3,5	1,47	2,4	2,5	7,5	2,0	2,0	0,507	50
11	1,473	5,7	1,786	4,9	1,376	2,8	2,5	7,5	2,0	2,0	0,501	50
12	1,551	4,4	1,914	2,6	1,327	1,4	2,5	7,5	2,0	2,0	0,499	50
1	1,37	3,6	1,259	2,7	1,192	2,5	3,5	10,5			1,005	50
2	1,348	5,6	1,278	4,1	1,136	2,4	3,5	10,5			0,998	50
3	1,339	2,1	1,298	6,3	1,147	2,7	3,5	10,5			1,020	50
4	0,897	1,7	1,514	2,1	1,007	1,7	2,5	7,5	4,0		1,003	50
5	0,89	2,5	1,255	2,3	0,916	2,6	2,5	7,5	4,0		1,004	50
6	0,871	1,3	1,217	0,7	0,878	0,4	2,5	7,5	4,0		1,005	50
7	1,182	0,1	1,453	1,4	1,014	1,2	3,0	9,0	2,0		1,037	50
8	1,058	1,1	1,342	0,9	0,911	2,2	3,0	9,0	2,0		1,015	50
9	1,073	1,1	1,331	0,6	0,908	1,4	3,0	9,0	2,0		1,007	50
10	1,548	5,3	1,771	4,0	1,274	4,2	2,5	7,5	2,0	2,0	0,994	50
11	1,676	5,0	1,895	1,9	1,269	3,5	2,5	7,5	2,0	2,0	1,012	50
12	1,749	2,8	2,046	3,8	1,375	3,4	2,5	7,5	2,0	2,0	0,999	50
Soll	1,53		1,53		1,53							

Anhang zu Kapitel 5.5.3 (Fortsetzung)

Tab. A62: Pt-Konzentrationen, RSD und Probeneinwaagen von SARM7 nach MW-Aufschluss mit verschiedenen Säuren

SARM 7	Pt 194 [mg/kg]	RSD Pt 194	Pt 195 [mg/kg]	RSD Pt 195	Pt 196 [mg/kg]	RSD Pt 196	HNO ₃ [ml]	HCl [ml]	HF [ml]	H ₂ O ₂ [ml]	Einwaage [g]	Volumen [ml]
1	2,486	3,5	2,367	1,6	2,395	3,4	3,5	10,5			0,511	50
2	2,383	4,6	2,445	4,1	2,53	4,2	3,5	10,5			0,491	50
3	2,277	3,9	2,197	4,5	2,206	4,6	3,5	10,5			0,499	50
4	1,484	0,2	1,437	1,0	1,501	0,9	2,5	7,5	4,0		0,511	50
5	2,083	1,8	1,979	1,2	1,97	1,2	2,5	7,5	4,0		0,566	50
6	1,878	2,0	1,839	2,1	1,779	2,1	2,5	7,5	4,0		0,511	50
7	1,908	0,9	1,839	1,0	1,945	0,6	3,0	9,0	2,0		0,497	50
8	2,325	1,7	2,363	1,1	2,419	0,5	3,0	9,0	2,0		0,499	50
9	1,964	0,6	1,961	0,8	1,957	1,4	3,0	9,0	2,0		0,498	50
10	2,194	2,7	2,175	3,9	2,226	4,2	2,5	7,5	2,0	2,0	0,507	50
11	2,377	3,9	2,352	3,8	2,282	3,0	2,5	7,5	2,0	2,0	0,501	50
12	3,118	4,0	3,129	2,4	3,194	4,3	2,5	7,5	2,0	2,0	0,499	50
1	2,38	2,9	2,481	2,7	2,475	0,8	3,5	10,5			1,005	50
2	2,527	2,1	2,432	3,1	2,46	0,9	3,5	10,5			0,998	50
3	2,46	2,9	2,383	2,7	2,519	4,9	3,5	10,5			1,020	50
4	1,986	0,9	1,976	0,9	1,928	0,4	2,5	7,5	4,0		1,003	50
5	2,113	1,3	2,044	0,9	2,088	1,9	2,5	7,5	4,0		1,004	50
6	2,067	1,7	2,039	1,5	2,043	2,5	2,5	7,5	4,0		1,005	50
7	2,267	1,0	2,229	1,0	2,244	0,8	3,0	9,0	2,0		1,037	50
8	1,96	0,3	1,81	0,4	1,894	1,9	3,0	9,0	2,0		1,015	50
9	2,462	1,2	2,351	1,1	2,404	1,0	3,0	9,0	2,0		1,007	50
10	2,635	1,4	2,668	1,2	2,724	0,8	2,5	7,5	2,0	2,0	0,994	50
11	2,259	3,4	2,276	3,1	2,311	2,2	2,5	7,5	2,0	2,0	1,012	50
12	2,68	2,4	2,618	3,3	2,568	5,7	2,5	7,5	2,0	2,0	0,999	50
Soll	3,74		3,74		3,74							

Anhang zu Kapitel 5.5.3 (Fortsetzung)

Tab. A63: Rh-Konzentrationen, RSD und Probeneinwaagen von SARM7 nach MW-Aufschluss mit verschiedenen Säuren

SARM 7	Rh 103 [mg/kg]	RSD Rh 103	HNO ₃ [ml]	HCl [ml]	HF [ml]	H ₂ O ₂ [ml]	Einwaage [g]	Volumen [ml]
1	0,222	12,2	3,5	10,5			0,511	50
2	0,226	19	3,5	10,5			0,491	50
3	0,223	22,2	3,5	10,5			0,499	50
4	0,174	0,7	2,5	7,5	4,0		0,511	50
5	0,175	0,7	2,5	7,5	4,0		0,566	50
6	0,175	2,3	2,5	7,5	4,0		0,511	50
7	0,224	1,0	3,0	9,0	2,0		0,497	50
8	0,221	0,6	3,0	9,0	2,0		0,499	50
9	0,219	1,0	3,0	9,0	2,0		0,498	50
10	0,231	7,1	2,5	7,5	2,0	2,0	0,507	50
11	0,23	6,5	2,5	7,5	2,0	2,0	0,501	50
12	0,233	5,2	2,5	7,5	2,0	2,0	0,499	50
1	0,229	4,3	3,5	10,5			1,005	50
2	0,223	0,8	3,5	10,5			0,998	50
3	0,231	4,6	3,5	10,5			1,020	50
4	0,175	1,9	2,5	7,5	4,0		1,003	50
5	0,173	0,7	2,5	7,5	4,0		1,004	50
6	0,176	0,6	2,5	7,5	4,0		1,005	50
7	0,217	1,4	3,0	9,0	2,0		1,037	50
8	0,211	2,1	3,0	9,0	2,0		1,015	50
9	0,21	1,3	3,0	9,0	2,0		1,007	50
10	0,238	6,1	2,5	7,5	2,0	2,0	0,994	50
11	0,233	4,4	2,5	7,5	2,0	2,0	1,012	50
12	0,242	7,0	2,5	7,5	2,0	2,0	0,999	50
Soll	0,24							

Anhang zu Kapitel 5.5.3 (Fortsetzung)

Tab. A64: Ir-Konzentrationen, RSD und Probeneinwaagen von SARM7 nach MW-Aufschluss mit verschiedenen Säuren

SARM 7	Ir 191 [mg/kg]	RSD Ir 191	Ir 193 [mg/kg]	RSD Ir 193	HNO ₃ [ml]	HCl [ml]	HF [ml]	H ₂ O ₂ [ml]	Einwaage [g]	Volumen [ml]
1	0,037	2,7	0,043	6,5	3,5	10,5			0,511	50
2	0,039	35,6	0,037	20,7	3,5	10,5			0,491	50
3	0,036	45,4	0,04	21,1	3,5	10,5			0,499	50
4	0,027	3,7	0,028	3,6	2,5	7,5	4,0		0,511	50
5	0,031	1,4	0,033	1,6	2,5	7,5	4,0		0,566	50
6	0,031	1,4	0,032	4,9	2,5	7,5	4,0		0,511	50
7	0,036	11,0	0,035	8,0	3,0	9,0	2,0		0,497	50
8	0,036	8,0	0,036	6,2	3,0	9,0	2,0		0,499	50
9	0,037	10,4	0,038	1,6	3,0	9,0	2,0		0,498	50
10	0,036	22,0	0,037	15,6	2,5	7,5	2,0	2,0	0,507	50
11	0,034	16,0	0,039	2,2	2,5	7,5	2,0	2,0	0,501	50
12	0,041	19,0	0,038	11,9	2,5	7,5	2,0	2,0	0,499	50
1	0,037	8,4	0,038	5,6	3,5	10,5			1,005	50
2	0,038	6,0	0,039	13,8	3,5	10,5			0,998	50
3	0,038	16,5	0,039	4,2	3,5	10,5			1,020	50
4	0,033	1,0	0,034	3,5	2,5	7,5	4,0		1,003	50
5	0,03	1,7	0,032	1,3	2,5	7,5	4,0		1,004	50
6	0,033	5,1	0,035	1,8	2,5	7,5	4,0		1,005	50
7	0,036	8,0	0,036	1,4	3,0	9,0	2,0		1,037	50
8	0,036	4,9	0,036	4,4	3,0	9,0	2,0		1,015	50
9	0,039	2,9	0,037	1,7	3,0	9,0	2,0		1,007	50
10	0,038	14,5	0,039	11,6	2,5	7,5	2,0	2,0	0,994	50
11	0,037	13,5	0,038	20,9	2,5	7,5	2,0	2,0	1,012	50
12	0,04	9,8	0,041	9,9	2,5	7,5	2,0	2,0	0,999	50
Soll	0,074		0,074							

Anhang zu Kapitel 5.5.4

Tab. A65-A66: ICP-MS-Messungen der Schmelzaufschlüsse von SARM64 und SARM7, c[mg/kg]

Probe	Ir 191	Ir 193	Pd 108	Pd 106	Pd 105	Pt 194	Pt 195	Pt 196	Rh 103
1	0,068	0,067	0,222	0,242	0,218	0,554	0,540	0,547	0,109
2	0,038	0,039	0,196	0,191	0,182	0,363	0,354	0,362	0,064
3	0,047	0,048	0,163	0,152	0,163	0,457	0,451	0,451	0,076
4	0,043	0,044	0,154	0,167	0,156	0,515	0,507	0,512	0,091
MW	0,049	0,050	0,184	0,188	0,180	0,472	0,463	0,468	0,085
SD	0,01319	0,01223	0,03124	0,03942	0,02777	0,08302	0,08142	0,08104	0,01944
RSD	26,9	24,7	17,0	21,0	15,4	17,6	17,6	17,3	22,9
SARM64	0,052	0,052	0,210	0,210	0,210	0,475	0,475	0,475	0,080
1	0,082	0,083	0,985	1,007	1,023	3,440	3,402	3,426	0,200
2	0,058	0,059	0,992	1,017	1,022	3,675	3,659	3,669	0,184
3	0,080	0,078	1,225	1,212	1,212	3,543	3,587	3,572	0,217
4	0,049	0,048	1,173	1,170	1,173	3,446	3,530	3,472	0,192
MW	0,067	0,067	1,094	1,102	1,108	3,526	3,545	3,535	0,198
SD	0,01632	0,01635	0,12341	0,10484	0,09943	0,10998	0,10868	0,10828	0,01410
RSD	24,3	24,4	11,3	9,5	9,0	3,1	3,1	3,1	7,1
SARM7	0,074	0,074	1,530	1,530	1,530	3,740	3,740	3,740	0,240

Tab. A65-A66: ICP-MS-Messungen der Schmelzaufschlüsse von SARM64 und SARM7, RSD [%]

Probe	Ir 191	Ir 193	Pd 108	Pd 106	Pd 105	Pt 194	Pt 195	Pt 196	Rh 103
SARM 64									
1	9,0	6,5	11,2	10,0	12,3	8,3	7,3	9,1	12,0
2	1,3	5,0	3,0	8,2	5,0	3,8	3,3	4,0	6,2
3	8,1	7,5	6,5	8,0	9,0	6,3	4,6	4,6	6,2
4	3,5	3,4	3,1	1,8	4,1	3,2	4,2	2,1	2,1
SARM 7									
1	2,9	3,8	2,2	2,4	1,4	2,4	1,7	2,0	2,6
2	7,0	3,8	5,6	5,8	6,5	4,3	4,1	4,1	4,8
3	6,1	6,8	6,7	2,9	5,1	6,5	6,2	6,7	4,9
4	1,8	0,9	4,3	4,8	3,4	0,8	2,7	0,7	2,4

Anhang zu Kapitel 5.5.4 (Fortsetzung)

Tab. A67: GF-AAS-Messungen der Schmelzaufschlüsse von SARM7

Probe SARM 7	c (Pd) [mg/kg]	RSD-Pd [%]	WR-Pd [%]	c (Pt) [mg/kg]	RSD-Pt [%]	WR-Pt [%]	c (Rh) [mg/kg]	RSD-Rh [%]	WR-Rh [%]
1	1,328	2,11	87	3,425	2,05	92	0,250	2,24	104
2	1,515	4,14	99	3,600	1,56	96	0,253	1,70	105
3	1,509	3,32	99	3,442	3,22	92	0,256	1,96	107
4	1,485	3,26	97	3,700	1,28	99	0,240	5,13	100
SARM7	1,530			3,740			0,210		

Tab. A68: GF-AAS-Messungen der Schmelzaufschlüsse von SARM64

Probe SARM 64	c (Pd) [mg/kg]	RSD-Pd [%]	WR-Pd [%]	c (Pt) [mg/kg]	RSD-Pt [%]	WR-Pt [%]
1	0,235	11,1	112	0,419	1,7	88
2	0,251	3,9	120	0,403	6,8	86
3	0,269	5,2	128	0,431	1,32	91
4	0,208	12,9	99	0,380	4,0	80
SARM64	0,210			0,475		

Anhang zu Kapitel 5.5.5

Tab. A69: Einzelelementbestimmung der PGE am GF-AAS nach Schmelzaufschluss (SARM64)

Probe	Pt	Pd	Rh	Ir	Messwerte
1	0,3407	0,1467	0,0700	0,055	c [mg/kg]
	0,000850	0,001790	0,000611		SD
	3,317907	2,270341	0,850200		RSD
	71,73	69,84	87,46		WR [%]
2	0,4647	0,1850	0,0757		c [mg/kg]
	0,000153	0,003553	0,000954		SD
	0,649090	3,197000	1,287367		RSD
	97,82	88,10	94,61		WR [%]
3	0,4593	0,1941	0,0764		c [mg/kg]
	0,000757	0,009202	0,001762		SD
	3,254389	7,939284	2,356168		RSD
	96,70	92,43	95,48		WR [%]
4	0,3558	0,1509	0,0722	0,058	c [mg/kg]
	0,001026	0,002458	0,001652		SD
	3,834322	3,036211	2,229786		RSD
	74,91	71,87	90,25		WR [%]
5	0,3909	0,1396	0,0742	0,057	c [mg/kg]
	0,000917	0,001552	0,001852		SD
	3,117398	2,061643	2,433674		RSD
	82,30	66,48	92,75		WR [%]
6	0,3678	0,1551	0,0712	0,052	c [mg/kg]
	0,000493	0,000551	0,001115		SD
	1,782970	0,663030	1,526070		RSD
	77,44	73,87	88,96		WR [%]
7	0,4980	0,1722	0,0719	0,0667	c [mg/kg]
	0,001386	0,000529	0,004163	0,000700	SD
	5,609881	0,483684	5,739888	13,725490	RSD
	104,84	81,98	89,91	128,21	WR [%]
8	0,4820	0,1821	0,0765	0,1227	c [mg/kg]
	0,000700	0,011114	0,002367	0,000755	SD
	2,928870	9,633723	3,072872	8,118102	RSD
	101,47	86,72	95,68	235,90	WR [%]
9	0,3434	0,1651	0,0772	0,060	c [mg/kg]
	0,000702	0,002053	0,001557		SD
	2,718878	2,331663	1,967194		RSD
	72,29	78,60	96,54		WR [%]
10	0,3834	0,1623	0,0751	0,045	c [mg/kg]
	0,000379	0,001301	0,001002		SD
	1,313042	1,501479	1,301427		RSD
	80,71	77,30	93,83		WR [%]
SARM64	0,475	0,210	0,080	0,052	

Anhang zu Kapitel 6.3

Tab. A70-A72: PGM-Konz. der Boden- und Klärschlammproben nach MW-Aufschluss [$\mu\text{g/kg}$]

Probe	Pt 194	Pt 195	Pt 196	Pd 105	Pd 106	Pd 108	Rh 103
Boden 1							
a	211	215	219	670	550	932	52
b	268	287	284	268	115	448	55
c	285	308	308	323	200	514	62
MW	254,67	270,00	270,33	420,33	288,33	631,33	56,33
SD	38,76	48,77	46,05	217,96	230,56	262,47	5,13
RSD	15,22	18,06	17,03	51,85	79,96	41,57	9,11
WR [%]	80,59	85,44	85,55	320,87	220,10	481,93	108,33
Soll	316	316	316	131	131	131	52
Boden 2							
a	168	174	177	35	<25	155	31
b	191	198	199	58	28	165	39
c	230	233	232	82	66	282	49
MW	196,33	201,67	202,67	58,33	47,00	200,67	39,67
SD	31,34	29,67	27,68	23,50	26,87	70,61	9,02
RSD	15,96	14,71	13,66	40,29	57,17	35,19	22,74
WR [%]	112,19	115,24	115,81	149,57	120,51	514,53	120,20
Soll	175	175	175	39	39	39	33
Boden 4							
a	387	390	399	232	149	562	86
b	279	285	290	107	40	362	59
c	368	386	390	85	<25	328	69
MW	344,67	353,67	359,67	141,33	94,50	417,33	71,33
SD	57,66	59,50	60,50	79,29	77,07	126,43	13,65
RSD	16,73	16,82	16,82	56,10	81,56	30,30	19,14
WR [%]	114,89	117,89	119,89	188,44	126,00	556,44	137,18
Soll	300	300	300	75	75	75	52
Boden 6							
a	65	62	73	27	25	207	14
b	163	166	171	50	41	246	29
c	59	64	62	34	<25	50	15
MW	95,67	97,33	102,00	37,00	33,00	167,67	19,33
SD	58,39	59,48	60,01	11,79	11,31	103,75	8,39
RSD	61,03	61,10	58,83	31,86	34,28	61,88	43,38
WR [%]	89,41	90,97	95,33	176,19	157,14	798,41	193,33
Soll	107	107	107	21	21	21	10

Anhang zu Kapitel 6.3 (Fortsetzung)

Tab. A70-A72: PGM-Konz. der Boden- und Klärschlammproben nach MW-Aufschluss [$\mu\text{g/kg}$]

Probe	Pt 194	Pt 195	Pt 196	Pd 105	Pd 106	Pd 108	Rh 103
Boden 9							
a	36	34	41	25	<25	119	16
b	44	42	49	<25	25	235	17
c	67	66	74	25	25	248	19
MW	49,00	47,33	54,67	25,00	25,00	200,67	17,33
SD	16,09	16,65	17,21	0,00	0,00	71,02	1,53
RSD	32,84	35,18	31,49	0,00	0,00	35,39	8,81
WR [%]	81,67	78,89	91,11	312,50	312,50	2508,33	288,89
Soll	60	60	60	8	8	8	6
RoadDust							
a	79	79	88	46	25	63	39
b	89	90	91	<25	25	207	40
c	81	81	90	25	<25	188	40
MW	83,00	83,33	89,67	35,50	25,00	152,67	39,67
SD	5,29	5,86	1,53	14,85	0,00	78,23	0,58
RSD	6,38	7,03	1,70	41,83	0,00	51,24	1,46
WR [%]	100,00	100,40	108,03	710,00	500,00	3053,33	295,83
Soll	83	83	83	5	5	5	12
Schlamm							
a	160	167	166	25	25	70	41
b	166	172	171	25	25	<25	41
c	164	164	166	<25	<25	38	41
MW	163,33	167,67	167,67	25,00	25,00	54,00	41,00
SD	3,06	4,04	2,89	0,00	0,00	22,63	0,00
RSD	1,87	2,41	1,72	0,00	0,00	41,90	0,00
WR [%]	137,25	140,90	140,90	96,15	96,15	207,69	227,78
Soll	119	119	119	26	26	26	18
SARM64							
a	296	300	307	170	130	155	70
b	305	318	311	183	141	164	74
c	317	329	307	168	131	155	73
MW	306,00	315,67	308,33	173,67	134,00	158,00	72,33
SD	10,54	14,64	2,31	8,14	6,08	5,20	2,08
RSD	3,44	4,64	0,75	4,69	4,54	3,29	2,88
WR [%]	64,42	66,46	64,91	82,70	63,81	75,24	90,42
Soll	475	475	475	210	210	210	80

9.1 Lebenslauf

„Der Lebenslauf ist in der Online-Version aus Gründen des Datenschutzes nicht enthalten“

9.2 Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit mit dem Titel

„Analyse der Platingruppenelemente in Klärschlamm- und anderen Feststoffproben“

selbst verfasst und keine ausser den angegebenen Hilfsmitteln und Quellen benutzt habe, und dass die Arbeit in dieser oder ähnlicher Form noch bei keiner anderen Universität eingereicht wurde.

Essen, im März 2011

9.3 Danksagung

Herrn Prof Dr. Alfred Golloch danke ich herzlich für die Bereitstellung dieses interessanten Themas und die freundliche Aufnahme in seinem Arbeitskreis. Durch seine Unterstützung habe ich die Möglichkeit erhalten, zweimal Forschungsaufenthalte an der University of the Witwatersrand in Johannesburg durchzuführen und Vorträge zu halten.

Mein besonderer Dank gilt Frau PD Dr. Ursula Telgheder für die Übernahme des Erstgutachtens, nachdem Prof. Dr. Alfred Golloch die Universität Duisburg-Essen verlassen hat. Ihre fachliche und menschliche Kompetenz, sind mir ein Vorbild. Besonders ihre Ermutigung auch nach langer Pause den Weg weiter zu gehen waren wichtige Impulse für mich.

Herrn Prof. Dr. Kuß danke ich sehr für die freundliche Übernahme des Korreferats.

Mein Dank gilt auch allen Mitarbeitern des Arbeitskreises Instrumentelle Analytik, und im Besonderen bedanke ich mich bei Herrn Prof. Dr. Karl Molt, Herrn Ing. Gerd Fischer, Frau Roswitha Schragmann, Herrn Dr. Bülend Bayraktar und Herrn Dr. Angeyo Hudson Kalambuka für jegliche Hilfe bei verschiedenen Herausforderungen während der gesamten Zeit zum Erstellen dieser Arbeit, die Bereitschaft zu fachlichen Diskussionen und das familiäre Arbeitsklima.

Ich danke den Angestellten des Landesumweltamtes Düsseldorf für die freundschaftlich kollegiale Arbeitsatmosphäre und Zusammenarbeit, sowie deren wissenschaftliche und technische Unterstützung, die mir von besonderem Wert waren. Insbesondere Herrn Dr. Klaus Furtmann möchte ich mich für die Möglichkeit der Nutzung der hervorragenden Infrastruktur des Institutes bedanken. Frau Gabriele Melzer, die mir mit unermüdlichem Einsatz und bewundernswerter Geduld für Fragen jeglicher Art zur Verfügung stand, bin ich dankbar. Herrn Claus Schoch danke ich für sein wissenschaftliches Interesse und die Hilfe bei der statistischen Auswertung der Ergebnisse.

Herrn Prof. Dr. Zereini und Prof. Dr. Schramel danke ich für die Bereitstellung von Proben und Literatur.

Prof. Dr. Ewa Cukrowska bedanke ich mich für die Betreuung während meiner Aufenthalte in Johannesburg sowie für die Bereitstellung eines Arbeitsplatzes an der University of the Witwatersrand. Frau Dr. Koovila Naicker danke ich sehr für die liebevolle Unterstützung in allen Belangen, die mir den Aufenthalt in Johannesburg unvergesslich gemacht haben.

Meinen sehr herzlichen Dank richte ich an meine ganze Familie. Insbesondere meinen Eltern gebührt grosser Dank für ihren jahrelangen Rückhalt, und dass sie meinen beruflichen Werdegang möglich gemacht haben.

Ganz besonders bedanke ich mich bei meinem Mann, Murat Özkaya, für seine Geduld, das Ertragen meiner Launen und seiner Liebe während meiner gesamten wissenschaftlichen Laufbahn an dieser Hochschule.

Allen Freunden, Kollegen und Kommilitonen, die mich während dieser Zeit in vielfältiger Weise unterstützt haben, danke ich ebenso auf diesem Wege.

10 Literatur

- [1] K.H. Wendepohl (1994), *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59, 7, 1217-1232
- [2] C.Hagelüken (2001), *Precious Metals Chemistry*, 95-115, Hanau, (Internet)
- [3] G.C. Bond (2000), *Platinum Metals Review*, 44 (4), 146-155
- [4] F.Zereini, F.Alt, K. Rankenburg, J.M. Beyer, S. Artelt (1997), *UWSF-Zeitschrift Umweltchemischer Ökotoxikologie*, 9, 4, 193-200
- [5] J. Nölte, H. Kima, A. Meyer, W. Wolff (2000), *GIT Labor-Fachzeitschrift*, 7, 839-841
- [6] M. Moldovan, M. Gomez, M.A. Palacios (1999), *Journal of analytical atomic spectrometry*, 14, 1163-1169
- [7] U. Kestel (1996), *Forum Städte-Hygiene*, 47, 293-297
- [8] www.preciousmetals.umicore.com
- [9] H.E. Hilliard (2000), *Platinum-Group Metals*, U.S. Geological survey minerals yearbook, 59.1-59.7
- [10] [www. Geozentrum-hannover.de](http://www.Geozentrum-hannover.de)
- [11] www.platinum.matthey.com
- [12] C. Hagelüken (2005), *Autoabgaskatalysatoren*, Expert Verlag
- [13] C. Hagelüken (2005), *Autoabgaskatalysatoren*, Expert Verlag
- [14] C. Hagelüken (2001), *Precious Metals Chemistry*, Hanau

- [15] A. Riccardi, D. Meco, C. Ferlini u.a. (2001), *Cancer Chemother. Pharmacol.* 47, 498-504
- [16] H.J. Ballach, F. Alt (1999), *Vergleichende Untersuchungen zur Pyrotoxizität von Platin und Palladium*
- [17] C.M. Menzel, Z. Berner, J.D. Eckhardt, D. Stüben (1999), *Entwicklung einer Methode zur Bestimmung der Spezies von Rhodium, Palladium und Platin mittels HPLC und HR-ICP-MS*
- [18] R. Lechner, U. Loll (1996), *ATV-Handbuch Klärschlamm*, Ernst Berlin, 4. Auflage, S. 2
- [19] EU-Richtlinie des Rates vom 15. Juli 1975 über Abfälle, sowie Richtlinie des Rates vom 24. Mai 1996 zur Änderung der Richtlinie 75/442/EWG über Abfälle
- [20] Gesetz zur Förderung der Kreislaufwirtschaft und Sicherung der umweltverträglichen Beseitigung von Abfällen (Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetz, KrW-/AbfG) vom 27. September 1994
- [21] P. Schramel, X.Li-Qiang, A. Wolf, S. Hasse (1982), *Fresenius Zeitschrift Analytischer Chemie*, 313, 213-216
- [22] Klärschlammverordnung (AbfKlärV) vom 15. April 1992, BGBl. I S. 912,
- [23] Verwaltungsvorschrift des Umweltministeriums und des Ministeriums Ländlicher Raum zum Vollzug der Klärschlammverordnung (VwV-Klärschlamm), VSGA 06/99
- [24] B.G. Lottermoser (1994), *International Journal of Environmental Studies*, 46, 167-171
- [25] B.G. Lottermoser (1992), *Fresenius Environmental Bulletin*, 1, 773-778
- [26] R.O. Mumma, D.C. Raupach, J.P. Waldman u.a. (1984), *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, 13, 75-83

- [27] R.O. Mumma, D.C. Raupach, J.P. Waldman u.a. (1983), Arch. Environ. Contam. Toxicol., 12, 581-587
- [28] A.K. Furr, A.W. Lawrence, S.S.C. Tong u.a. (1976), Environmental Sciences & Technology, 10, 7, 683-687
- [29] R.O. Mumma, K.A. Rashid, D.C. Raupach u.a. (1988), Arch. Environ. Contam. Toxicol., 17, 657-663
- [30] B.G. Lottermoser (2001), Journal of solid waste technology and management, 27, 2, 69-75
- [31] B.G. Lottermoser (1995), Ambio, 24, 6, 354-357
- [32] A. Bärtsch, C. Schlatter (1988), Platinemissionen aus Automobil-Katalysatoren-Schriftreihe Umweltschutz, 95, 1-57, Bern
- [33] R.F. Hertel, H.P. König, O. Inacker, R. Malessa (1990), Edelmetallemissionen, 16-21, München
- [34] R. Schlögl, G. Indlekofer, P. Oelhafen (1987), Röntgen-Photoelektronenspektroskopie in der Umweltanalytik, Angewandte Chemie, 99, 312-322, Weinheim
- [35] M. Moldovan, M.M. Gomez, M.A. Palacios (1999), Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 14, 1163-1169
- [36] F. Zereini (2007), Mitt Umweltchem. Ökotox, 14, 4
- [37] F. Alt, A. Bambauer, K. Hoppstock, B. Mergler, G. Tölg (1993), Fresenius Journal of Analytical Chemistry, 346, 6-9, 693-696

- [38] F. Zereini, F. Alt, B. Skerstupp, J. Messrschmidt, J. Müller (1999), 6. Edelmetall-Forum 1999, Frankfurt am Main
- [39] S. Knobloch, (1993), Bestimmung von Platin in katalysiertem Autoabgas mittels ICP-MS, Dissertation Universität Hannover
- [40] A. Golwer, F. Zereini (1998), Geol. Jb. Hessen, 126, 47-70, Wiesbaden
- [41] C. Wie, G.M. Morrison (1994), Analytica Chimica Acta, 284, 587-592
- [42] F. Petrucci, B. Bocca, A. Alimonti, S. Caroli (2000), Journal of Analytical Atomic Spectroscopy, 15, 525-528
- [43] F. Zereini, H. Urban (2000), Platinmetall-Forschung 1, 64-71, Frankfurt
- [44] M.E. Farago, P. Kavanagh, R. Blanks, J. Kelly u.a (1996), Fresenius Journal of Analytical Chemistry, 354, 660-663
- [45] C.P.R. Morcelli, A.M.G. Figueiredo, J.E.S. Sarkis, J. Enzweiler, M. Kakazu, J.B. Sigolo (2005), Science of Total Environment, 345, 81-92
- 46 H.G. Zechmeister, A. Riss (2006), Atmospheric Environment, 40, 40, 7720-7732
- [47] G.Z. Tsogas, D.L. Giokas, A.G. Vlessidis, M. Aloupi M.O. Angelidis (2009), Water, Air & Soil Pollution, 201, 1-4, 265-281
- [48] M. Cubelic, R. Pecoconi, J. Schäfer, J.D. Eckhardt, Z. Berner, D. Stüben (1997), UWSF-Z. Umweltchem. Ökotox, 9, 5, 249-258
- [49] J. Schäfer, H. Puchelt (1998), Journal of Geochemical Exploration, 64, 307-314

- [50] F. Zereini, C. Zientek, H. Urban (1993), UWSF-Zeitschrift Umweltchemischer Ökotoxikologie, 5 (3), 130-134
- [51] F. Zereini (1997), Zur Analytik der Platingruppenelemente (PGE) und ihren geochemischen Verteilungsprozessen in ausgewählten Sedimentsteinen und anthropogen beeinflussten Umweltkompartimenten Westdeutschlands, Shaker Verlag, Aachen
- [52] F. Zereini, B. Skerstupp, F. Alt, E. Helmers, H. Urban (1997), The Science of the Total Environment, 206, 137-146
- [53] S. Rauch, H.F. Hemond, B. Peucker-Ehrenbrink (2004), Journal of Environmental Monitoring, 6, 335-343
- [54] E. Helmers, N. Mergel (1998), Fresenius Journal of Analytical Chemistry, 362, 522-528
- [55] E. Helmers, N. Mergel, R. Barchet (1994), UWSF- Zeitschrift für Umweltchemischer Ökotoxikologie, 6, 3, 130-134
- 56 D.B. Diehl, Z.E. Gagnon (2007), Water Air Soil Pollution, 184, 225-267
- [57] S. Lustig, S. Zang, B. Michalke, P. Schramel, W. Beck (1997), Fresenius Journal of Analytical Chemistry, 357, 1157-1163
- [58] F. Alt, H.R. Eschnauer, B. Mergler, J. Messerschmidt, G. Tölg (1997), Fresenius Journal of Analytical Chemistry, 357, 1013-1019
- [59] E. Helmers (1996), Chemosphere, 33, 3, 405-419
- [60] S.A. Wood, C.D. Tait, D. Vlassopoulos, D.R. Janecky (1994), Geochemical Cosmochemica Acta, 58, 625-637

- [61] F. Zereini, F. Alt (1999), Emissionen von Platinmetallen: Analytik, Umwelt- und Gesundheitsrelevanz, Springer-Verlag, Berlin, S. Lustig, P. Schramel (1999), 239-247
- [62] S. Lustig, S. ZAng, W. Beck, P. Schramel (1998), *Microchimica Acta*, 129, 189-194
- [63] J. Schäfer, D. Hannker, J.D. Eckhardt, D. Stüben (1998) *Sci Total Environ.*, 215, 59-67
- [64] F. Alt, G. Weber, J. Messerschmidt (2002), *Analytical Letters*, 35, 8, 1349-1359
- [65] A. Hartwig, A. Zeller, T. Schwertle, C. Menzel, D. Stüben (2001), BWPLUS, Förderkennzeichen: BWB20011, Karlsruhe
- 66 S. Zimmermann, B. Sures, H. Taraschewski (1999), *Edelmetall-Forum*
- [67] B. Sures, S. Zimmermann, J. Messerschmidt, A. van Bohlen (2002), *Ecotoxicology*, 11, 385-392
- [68] B. Sures, S. Zimmermann (2000), Bioverfügbarkeit, Bioakkumulation und Toxizität der Platingruppenelemente Pt, Pd und Rh in aquatische Organismen, Programm Lebensgrundlage Umwelt und ihre Sicherung (BWPLUS), Karlsruhe
- [69] B. Sures, S. Zimmermann (2002), BWPLUS, Förderkennzeichen: BWB99013, Karlsruhe
- [70] C. Singer, S. Zimmermann, B. Sures (2005), *Aquatic Toxicology*, 75, 1, 65-75
- [71] S. Zimmermann, C.M. Menzel, D. Stüben, H. Taraschewski, B. Sures (2003), *Environmental Pollution*, 124, 1, 1-5
- [72] B. Sures, S. Zimmermann (2001), Aufnahme und Anreicherung Kfz-bürtiger Platingruppenelemente durch Fische, ihre Endoparasiten und Muscheln, Programm Lebensgrundlage Umwelt und ihre Sicherung (BWPLUS), Karlsruhe

- [73] D. Laschka, A. Wilk, W. Kopf (1999), Bayerisches Landesamt für Wasserwirtschaft, München
- [74] Z.E. Gagnon, L.A.C. Isaac, C. Newkirk (2008), Metal Ions in Biology and Medicine, 10, 82-87
- [75] Z.E. Gagnon, A. Patel (2007), Journal of Environmental Science and Health, Part A, 42, 3, 381-387
- [76] Z.E.Gagnon, C. Newkirk, S. Hicks (2006), Journal of Environmental Science and Health, PartA, 41, 3, 397-414
- [77] F. Alt, A. Bambauer, K. Hoppstock u.a. (1993), Fresenius Journal of Analytical Chemistry, 346, 693-696
- [78] D. Nachtigall, H. Kock, S. Artelt u.a. (1996), Platinum solubility of a substance designed as a model for emissions of automobile catalytic converters, 354, 742-746
- [79] G. Rosner, S. Artelt, I. Mangelsdorf, R. Merget (1998), Zeitschrift Umweltmedizin in Forschung und Praxis, 3, 365-375
- [80] J. Tilch, M. Schuster, M. Schwarzer (2000), Fresenius Journal of Analytical Chemistry, 367, 450-453
- [81] S. Rauch, M. Lu, G.M. Morrison (2001), Environmental Science of Technology, 35, 595-599
- [82] B. Bocca, A. Alimonti, A. Cristaudo, E. Cristallini, F. Petrucci, S. Caroli (2004), Analytica Chimica Acta, 512, 19-25
- [83] I. Iavicoli, B. Bocca, G. Carelli, S. Caroli, S. Caimi, A. Alimonti, L. Fontana (2007), International archives of occupational and environmental health (2007), 81, 1, 109-114

- [84] B. Bocca, F. Petrucci, A. Alimonti (2007), *Int. J. Environment and Health*, 1,1, 142-152
- [85] N. Violante, F. Petrucci, O. Senofonte, A. Cristando, M. Di Gregorio, G. Forte, A. Alimonti (2005), *J. Environ. Monit.*, 7, 463-468
- [86] F. Petrucci, N. Violante, O. Senofonte, M. Di Gregorio, A. Alimonti, S. Caroli, G. Forte A. Cristaudo (2004), *Microchemical Journal*, 76, 131-140
- [87] F. Petrucci, N. Violante, O. Senofonte, A. Cristaudo M. Di Gregorio, G. Forte, A. Alimonti, (2005), *Occup. Environ. Med.*, 62, 27-33
- [88] A. Cristaudo, M. Picardo (2007), *Analytical Letters*, 40, 3343-3359
- [89] Referenzwert für Platin im Urin, Bundesgesundheitsbl-Gesundheitsforsch-Gesundheitsschutz (2003), 46, 448-450
- [90] L. Dunemann, J. Begerow (1999), *Medizinisches Institut für Umwelthygiene, Edelmetall-Forum*
- [91] J. Begerow, M. Turfeld. L. Dunemann (1997), *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 12, 1095-1098
- [92] J. Begerow, J. Neuendorf, M. Turfeld, W. Raab, C. Dunemann (1999), *Biomarkers*, 4, 27-36
- [93] M. Krachler, A. Alimonti, F. Petrucci, u.a. (1998), *Analytica Chimica Acta*, 363, 1-10
- [94] S. Caroli, A. Alimonti, F. Petrucci, B. Bocca, M. Krachler, F. Forastiere, M.T. Sacerdote, S. Mallone (2001), *Spectrchimica Acta Part B*, 56, 1241-1248
- [95] S. Degener, D. Böhmer, J. Rösgas, I.Türk u.a. (2001), *Der Urologe*, 40, 181-184

- [96] R. Schierl (1999), Arbeits- und Umweltmedizin LMU München, Edelmetall-Forum
- [97] R. Schierl, B. Rohrer, J. Hohnloser, H. Hohnloser (1995), Cancer Chemother. Pharmacol., 36, 75-78
- [98] K. Minakata, M. Suzuki, H. Nozawa, K. Gonmori, K. Watanabe, O. Suzuki (2006), Forensic Toxicology, 24, 2, 83-87
- [99] O. Nygren, C. Lundren (1997), Int. J Arch. Occ. Environ. Health, 70, 209-219
- [100] K. Lenz, S. Hann, G. Koellensperger, Z. Stefanka, G. Stinger, N. Weissenbacher, S. N. Mahnik, M. Fuerhacker (2005), Science of the Total Environment, 345, 1-3, 141-152
- 101 F. Ferk, M. Misik, T. Grummi, B. Majer, M. Fuerhacker, C. Buchmann, M. Vital, M. Uhl, K. Lenz, B. Grillitsch, W. Parzefall, A. Nersesyan, S. Knasmüller (2009), Mutation Research / Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis, 672, 2, 69-75
- 102 E. Emmanuel, M.G. Pierre, Y. Perrodin (2009), Environment International, 35, 4, 718-726
- [103] J. Messerschmidt, F. Alt, G. Tölg (1992), Fresenius Journal of Analytical Chemistry, 343, 391-394
- [104] J. Messerschmidt, A. v. Bohlen, F. Alt, R. Klockenkämper (1999), Institut für Spektrochemie und angewandte Spektroskopie, Dortmund, Edelmetall-Forum
- [105] B.A. Lesniewska, B. Godlewska-Zylkiewicz, B. Bocca, S. Caimi, S. Caroli, A. Hulanicki (2004), Science of the Total Environment, 321, 1-3, 93-104
- [106] M. Müller, K.G. Heumann (1999), Platinelementbestimmung in Umweltproben mit ICP-MS unter Verwendung der Isotopenverdünnungstechnik, Edelmetall-Forum

- [107] M. Müller, K.G. Heumann (2000), *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 368, 109-115
- [108] T. Meisel, J. Moser, N. Fellner, W. Wegscheider, R. Schönberg (2001), *Analyst*, 26, 322-328
- [109] G. Koellensperger, S. Hann, G. Prinz, G. Stingeder, M. Bujatti-Narbeshuber (2001), *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 370, 559-565
- [110] S. Rauch, M. Motelica-Heino, G.M. Morrison, O.F.X. Donard (2000), *Journal of Analytical Atomic Spectroscopy*, 15, 329-334
- [111] P. Kovacheva, R. Djingova (2002), *Analytica Chimica Acta*, 464, 7-13
- [112] C. Menzel, Z. Berner, J.D. Eckhardt, D. Stüben (1999), Entwicklung einer Methode zur Bestimmung der Spezies von Rh, Pd und Pt mittels HPLC und HR-ICP-MS, *Edelmetall-Forum*
- [113] E. Helmers, N. Mergel (1998), *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 362, 522-528
- [114] J. Chwastowska, W. Skwara, E. Sterlinska, L. Pszonicki (2004), *Talanta*, 64, 1, 224-229
- [115] J.C. Ely, C.R. Neal, J.A. O'Neill, J.C. Jain (1999), *Chemical Geology*, 157, 219-234
- [116] B. Dimitrova, K. Benkhedda, E. Ivanova, F. Adams (2004), *Canadian Journal of Analytical Sciences and Spectroscopy*, 49, 6, 346-352
- [117] M. Rehkämper, A.N. Halliday (1997), *Talanta*, 44, 663-672
- [118] A.R. Date, E.D. Alan, Yuk Ying Cheung (1987), *Analyst*, 112, 1217-1222

- [119] G. Ravizza, D. Pyle (1997), *Chemical Geology*, 141, 251-268
- [120] J. Tilch, M. Schuster, M. Schwarzer (2000), *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 367, 450-453
- [121] R.R. Barefoot (1998), *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 13, 1077-1084
- [122] M. Schwarzer, M. Schuster, R. v. Hentig (2000), *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 368, 240-243
- [123] C.E. Dunn, G.E.M. Hall, E. Hoffman (1989), *Journal of Geochemical Exploration*, 32, 211-222
- [124] M.B. Gomez, M.M. Gomez, M.A. Palacios (2003), *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 18, 80-83
- [125] X. Jin, H. Zhu (2000), *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 15, 747-751
- [126] Deutsche Norm (DIN ISO 11465 : 1996), Bestimmung des Trockenrückstandes und des Wassergehalts auf Grundlage der Masse
- [127] Deutsche Norm (DIN ISO 11466 : 1995), Extraktion in Königswasser löslicher Spurenelemente
- [128] DIN 38414 7 (1983), Schlamm und Sedimente (Gruppe S), Aufschluss mit Königswasser zur nachfolgenden Bestimmung des säurelöslichen Anteils von Metallen
- [129] Hollemann und Wiberg, S.225
- [130] R. Juvonen, E. Kallio, T. Lakomaa (1994), *Analyst*, 119, 617-621

- [131] R.H. Essers, T.K. Chan (1991), Genalysis Laboratory Services, Internet, 1-10
- [132] T.K. Chan, I.J. Finch, Genalysis Laboratory services, Australia
- [133] R.V.D. Robert, E. Van Wyk, R. Palmer (1971), NIM-Report, 1371, 1-16
- [134] R.V.D. Robert, E. Van Wyk (1975), NIM-Report, 1705, 1-10
- [135] E.L. Hoffmann, A.J. Naldrett, J.C. Van Loon u.a. (1978), Analytica Chimica Acta, 102, 157-166
- [136] R.V.D. Robert (1987), NIM-Report, M324, I-9
- [137] A.R. Date, A.E. Davis, Y.Y. Cheung (1987), Analyst, 112, 1217-1222
- [138] M. Asit, S. Parry (1991), Analyst, 116, 1071-1073
- [139] M. Asif, S. Parry, H. Malik (1992), Analyst, 117, 1351-1353
- [140] F. Zereini, B. Skerstupp, H. Urban (1994), Geostandards Newsletter, 18, 105-109
- [141] F. Zereini, H. Urban, H.M. Lüschoff (1994), Erzmetall, 47, 45-52
- [142] H. Urban, F. Zereini, B. Skerstupp, M. Tarkian (1995), Fresenius Journal of Analytical Chemistry, 352, 537-543
- [143] U. Bartels, G. Jansen, A. Shira, Untersuchungen zur Platinmetallanalytik (Pt, Pd, Rh) mittels NiS-Dokimasie, Landesumweltamt NRW, Recklinghausen
- [144] G.E.M. Hall, J.C. Pelchat (1994), Chemical Geology, 115, 61-72
- [145] D.C. Gregoire (1988), Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 3, 309-314

- [146] G.E.M. Hall, J.C. Pelchat (1993), *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 8, 1059-1065
- [147] M.B. Gomez, M.M. Gomez, M.A. Palacios (2003), *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 18, 80-83
- [148] M. Schuster, M. Schwarzer (1996), *Analytica Chimica Acta* 328, 1-11
- [149] D. Meine (1989), Graphitrohrföfen-AAS: auf dem Weg zu absoluter Analyse, *Nachrichten Chemisch Technischer Laboratorien*, 37, 11, 1138-1149
- [150] L. Bencs, O. Szakacs u.a. (2003), Characteristics of atomic absorption calibration curves with the transversely heated graphite furnace, *Journal of Analytical Atomic Chemistry*, 18, 1-14
- [151] H. Naumer, W. Heller *Untersuchungsmethoden in der Chemie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1997 / V. A. Fassel, R. N. Kniseley *Anal. Chem.* 1994, 46, 1110A-1120A und 1155A-1164A
- [152] M. Müller, Dissertation, Mainz 2001, Entwicklung eines Verfahrens zur Ultraspurenbestimmung der Platingruppenelemente in Umwelt- und geologischen Proben mit einem ICP-QMS unter Verwendung der Isotopenverdünnungsanalyse sowie geeigneter Separation
- [153] *Chemical Geology* 157 (1999), 219-234
- [154] *The Science of the Total Environment* (2000), 250, 83-100
- [155] P. Schramel, M. Zischka u.a. (2000), *Journal of Environmental Monitoring*, 2, 443-446
- [156] K. Danzer, H. Hobert, C. Fischbacher, K.-U. Jagemann (2001), *Chemometrik Grundlagen und Anwendung*, Springer, S. 300

- [157] I. Shuttler, H. Schulze (1994), Analysis Europe, AS-1199, 44-47
- [158] Angaben von Perkin-Elmer
- [159] R.F. Hill, W.J. Mayer (1977), IEEE transact. Nucl. Sci., 24, 2549-2554
- [160] R. Schlögl, G. Indlekofer, P. Oelhafen (1987), Angewandte Chemie, 99, 312-322
- [161] W. Gottwald (2000), Statistik für Anwender, Wiley-VCH Weinheim, S. 65
- [162] S. Kromidas (1999), Validierung in der Analytik, Wiley-VCH Weinheim, S. 74